ИЗВЕСТИЯ КАБАРДИНО-БАЛКАРСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА

PROCEEDING OF THE KABARDINO-BALKARIAN STATE UNIVERSITY

ТОМ IV, № 6, 2014

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

Свидетельство о регистрации ПИ № ФС 77-44485 от 31.03.2011 г.
Подписной индекс в Каталоге «Пресса России» 43720.
Журнал включен в Перечень рецензируемых научных журналов и изданий для опубликования основных научных результатов диссертаций.
Доступ к рефератам статей журнала осуществляется на сайте научной электронной библиотеки «eLIBRARY.RU» (http://elibrary.ru).

ISSN 2221-7789

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

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

© Авторы, 2014
© Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, 2014

Founder: Kabardino-Balkarian State University (KBSU)

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

Editorial board

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

Registration certificate PI № FS 77-44485 from 31.03.2011
Subscription index in the catalog «Russian Press» 43720
Access to abstracts of articles of the magazine is carried out on the Scientific Electronic Library Online «eLIBRARY.RU» (http://elibrary.ru).

ISSN 2221-7789

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

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

© Authors, 2014
© Kabardino-Balkarian State University of H.M. Berbekov, 2014

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие …….. 5
Бегиева М.Б., Гринева Л.Г., Тленкопачев М.Р., Малкандуев Ю.А. Полимеры и сополимеры на основе N,N-диаллиламинобутадиеновой кислоты …….. 6
Кузьмина А.В., Слонов А.Л., Данилова-Волковская Г.М. Эффект сдвигового напряжения в кристаллической структуре матрицы и механические характеристики композиций ПВД/ПНД с $CaCO_3$, предназначенных для производства многослойных термоусадочных тонких пленок …… 14
Паштова Л.Р., Хашхожева Р.Р., Барокова Е.Б., Алакаева З.Т. Фотостабилизация ПБТФ смесями железа …….. 21
Алтуева А.М., Машуков Н.И. Механизмы трансформации макродинамических термических эффектов в полимерных нанокомпозитах …… 25
Беев А.А., Микитаев А.К., Беева Д.А., Барокова Е.Б., Балаева С.М. Зависимость деформационно-прочностных свойств серосодержащих эпоксидных полимеров от условий отверждения … 32
Беев А.А., Вологиров А.К., Беева Д.А., Тукова А.Х. Природный полисахарид инулин из топинамбура …….. 38
Еремеева Н.М., Ибрагимов А.А., Свешникова Е.С., Панова Л.Г. Углеродсодержащие сорбенты и наполнители на основе модифицированных целлюлозосодержащих материалов ……. 42
Цурова А.Т., Долбин И.В., Жанситов А.А., Мусов И.В., Хаширова С.Ю., Мамхегов М.М., Микитаев А.К. Исследование термических свойств и огнестойкости полиамид-6/слоистосиликатных нанокомпозитов …… 48
Козлов Г.В., Яхьяева Х.Ш., Магомедов Г.М., Микитаев А.К. Влияние поверхности нанонаполнителя на свойства нанокомпозитов полиамид-6/фуллерен …….. 52
Микитаев М.А., Яхьяева Х.Ш., Козлов Г.В. Влияние типа переработки смесей полиэтилентерефталат/полибутилентерефталат на ударную вязкость …….. 57
Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Лукожев Р.В., Инаркиева З.И., Ошроева Р.З., Балаева С.М. Синтез полиэфиров на основе олигосульфонов, содержащих дихлорэтиленовую группу …… 62
Алихаджиева Б.С., Хасбулатова З.С. Синтез неорганических полимеров …….. 69
Хасбулатова З.С., Насурова М.А., Асуева Л.А., Алихаджиева Б.С. Синтез полиэфирсульфонкетонов …… 72
Ржевская Е.В., Башоров М.Т., Кушхов Х.Б., Шогенов В.Н., Долбин И.В. Разработка и исследование свойств новых полимерных композитов на основе полибутилентерефталата и природных наполнителей …….. 75
Куготова А.М., Кунижев Б.И., Унакафова И.М. Диаграммы состояния и изменения температуры ударно-сжатого полиэтилена …… 82
Кожаева З.Т., Ошроева Р.З., Орлов А.В., Шаов А.Х., Борукаев Т.А. Получение алифатических полиэфиров с заданными молекулярно-массовыми характеристиками 88
Мамхегов Р.М., Кожаева З.Т., Мамхегова Р.М., Алакаева З.Т., Борукаев Т.А. Получение высокомолекулярного ПБТ и блок-сополимера на его основе методом твердофазной поликонденсации …… 92
Шурдумов М.Б., Шурдумов Б.К., Шурдумов Г.К., Шурдумов А.Б., Черкесов З.А. Исследование механизма процесса химического способа синтеза порошков оксидных вольфрамовых бронз в расплавах вольфрамат-борат-оксидных систем …….. 96
Шурдумов Г.К., Черкесов З.А., Шурдумов Б.К., Шурдумов А.Б., Шурдумов М.Б. Термодинамика обменных реакций и фазовые равновесия в тройных взаимных системах Na(K), Pb//Cl, MoO_4 …….. 101
Слонов А.Л., Кучменова Л.Х., Жанситов А.А., Башоров М.Т., Кушхов Х.Б., Шогенов В.Н. Изучение некоторых особенностей структуры и процессов кристаллизации полимер-полимерых композитов на основе полипропилена и сополимера этилена и винилацетата …… 105
Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Байказиев А.Э., Квашин В.А., Балаева М.О. Свойства бентонита-Э, полученного электрохимическим методом …… 109
Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Байказиев А.Э., Лигидов М.Х., Жанситов А.А., Балаева М.О. Органомодификация бентонита-Э мономер/полимерным цвиттер-ионом и свойства нанокомпозита 115
Профессор Геннадий Ефремович Заиков. Шестьдесят лет в науке и восемьдесят лет по жизни … 120
Авторский указатель …… 121
Требования к оформлению научной статьи, представляемой в журнал «Известия Кабардино-Балкарского государственного университета» …… 137

CONTENTS

Foreword …… 5
Begieva M.B., Grineva L.G., Tlenkopachev M.R., Malkanduev Yu.A. Polymers and copolymers based on N,N-diallylaminobutandinoic ACID …… 6
Kuzmina A.V., Slonov A.L., Danilova-Volkovskaya G.M. The effect of shear stress in the crystal structure of the matrix and the mechanical characteristics of the compositions of LDPE/HDPE with CaCO3 for the production of multi-layer shrink thin films …… 14
Pashtova L.R., Khashkhozheva R.R., Barokova E.B., Alakaeva Z.T. Photostabilization of PBT by the mixtures of iron …… 21
Altueva A.M., Mashukov N.I. Transformation mechanisms of macrodynamic thermal effects in polymer nanocomposites …… 25
Beev A.A., Mikitaev A.K., Beeva D.A., Barokova E.B., Balaeva S.M. The dependence of deformation and strength properties of sulfur-containing epoxy polymer curing conditions …… 32
Beev A.A., Vologirov A.K., Beeva D.A., Tukova A.H. Natural polysaccharide inulin from Jerusalem artichoke …… 38
Eremeeva N.M., Ibragimov A.A., Sveshnikova E.S., Panova L.G. The carbonaceous sorbents and fillers based on modified cellulose materials …… 42
Tsurova A.T., Dolbin I.V., Zhansitov A.A., Musov I.V., Khashirova S.Yu., Mamkhegov R.M., Mikitaev A.K. Research of thermal properties and fire resistance poliamid-6/layered silicates of nanocomposites …… 48
Kozlov G.V., Yakh'yaeva Kh.Sh., Magomedov G.M., Mikitaev A.K. The nanofiller surface influence on properties of nanocomposites polyamide-6/fullerene …… 52
Mikitaev M.A., Yakh'yaeva Kh.Sh., Kozlov G.V. The blends polyethylene terephthalate/polybutylene terephthalate processing type influence on their impact toughness …… 57
Kharaev A.M., Bazheva R.Ch., Lukozhev R.V., Inarkieva Z.I., Oshroeva R.S., Balaeva S.M. Synthesis of polyethers on the basis of oligosulfones, containing dichloroethylene group…… 62
Khasbulatova Z.S., Nasurova M.A., Asueva L.A., Alikhadzhieva B.S. New polyethersulphonketons 69
Alikhadzhieva B.S., Khasbulatova Z.S. Synthesis of inorganic polymers …… 72
Rzhevskaya E.V., Bashorov M.T., Kushkhov Kh.B., Shogenov V.N. Development and investigation of new polymer composites based poly(butylene terephthalate) and natural fillers …… 75
Kugotova A.M., Kunizhev B.I., Unakafov I.M. The diagrams of state and of temperature change of the shock-compressed polyethylene …… 82
Kozhaeva Z.T., Oshroeva R.Z., Orlov A.V., Shaov A.H., Borukaev T.A. Preparation of aliphatic polyesters with prescribed molecular weight characteristics …… 88
Mamhegov R.M., Kozhaeva Z.T., Mamhegova R.M., Alakaeva Z.T., Borukaev T.A. Preparation of aliphatic polyesters with prescribed molecular weight characteristics …… 92
Shurdumov M.B., Shurdumov B.K., Shurdumov G.K., Shurdumov A.B., Cherkesov Z.A. Study of the mechanism of the chemical synthesis method powders oxide tungsten bronzes in melts tungstate – borate – oxide systems …… 96
Shurdumov G.K., Cherkesov Z.A., Shurdumov B.K., Shurdumov A.B., Shurdumov M.B. Thermodynamics of metabolic reactions and phase equilibria in the ternary reciprocal systems $Na(K),Pb//Cl,MoO_4$ …. 101
Slonov A.L., Kuchmenova L.H., Zhansitov A.A., Bashorov M.T., Kushkhov H.B., Shogenov V.N. Study some features of the structure and crystallization processes of polymer-polymer composites based on polypropylene and ethylene-vinyl acetate copolymer …… 105
Musaev U.I., Musaeva E.B., Baykaziev A.E., Kvashin V.A., Balaeva M.O. Properties of bentonite-E, obtained by electrochemical method …… 109
Musaev U.I., Musaeva E.B., Baykaziev A.E., Ligidov M.H., Zhansitov A.A., Balaeva M.O. Organomodified bentonite-E monomer/polymer zwitter-ion and properties of nanocomposite …… 115
Professor Gennady Efremovich Zaikov. Sixty years of science and eighty years of life …… 120
Author index …… 121
The demand to the design of the scientific article, represented in the journal «Proceeding of the Kabardino-Balkarian State University» …… 137

ПРЕДИСЛОВИЕ

Представляем вашему вниманию выпуск журнала, который составлен на основе докладов, сделанных на X Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы», проходившей в г. Нальчике и п. Эльбрус с 2 по 6 июля 2014 года.

На конференции было представлено около 70 устных и стендовых докладов. Конференция привлекла внимание специалистов многих отраслей знаний, представляющих 34 организации: высшие учебные заведения, конструкторские организации, научно-исследовательские институты и промышленные предприятия. Часть представленных исследований проведена с участием ученых Азербайджана, Белоруссии, Грузии, США, Узбекистана, Украины, Франции, а также 15 регионов Российской Федерации.

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

В данном номере журнала представлены статьи, в которых рассматриваются 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.

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

К сожалению, в одном номере журнала не представляется возможным полностью осветить тематику конференции. Многие вопросы химии полимеров и композитов на их основе, развиваемые в России и представленные на конференции, затронуты в данном номере.

Однако мы надеемся, что он 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, Х.Б. Кушхов и Г.Б. Шустов, а также рецензенты, профессора: В.З. Алоев, А.А. Беев, Г.Е. Заиков, В.И. Керницкий, М.Х. Лигидов, Г.М. Магомедов, А.К. Микитаев, В.Н. Шелгаев, В.Н. Шогенов, С.Ю. Хаширова, Б.М. Язьев.

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

Также мы благодарны Российскому фонду фундаментальных исследований. Конференция была поддержана грантом РФФИ, проект № 14-03-06018Г-2-2014.

Хотелось бы поблагодарить редакцию журнала за поддержку издания данного номера.

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

УДК 541.6

ПОЛИМЕРЫ И СОПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ N,N-ДИАЛЛИЛАМИНОБУТАНДИОВОЙ КИСЛОТЫ

[*]Бегиева М.Б., Гринева Л.Г., Тленкопачев М.Р. , Малкандуев Ю.А.

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

[*]madibeg@msil.ru

Обсуждены условия синтеза нового мономера – N,N-диаллиламинобутандиовой кислоты. Реакцией радикальной полимеризации получен новый полимер – поли-N,N-диаллиламинобутандиовая кислота. Радикальной сополимеризацией N,N-диаллиламинобутандиовой кислоты с винилацетатом в водной среде и водно-органической среде (смеси метанол – вода в соотношении 70:30 мол. %) получены сополимеры статистического характера. Установлено, что винилацетат обладает большей реакционной способностью по сравнению с N,N-диаллиламинобутандиовой кислотой.

Ключевые слова: радикальная полимеризация, полимер, мономер, мономер N,N-диаллиламинобутандиовой кислоты, поли-N,N-диаллиламино-бутандиовая кислота, сополимер, сополимеризация.

POLYMERS AND COPOLYMERS BASED ON N,N-DIALLYLAMINOBUTANDINOIC ACID

Begieva M.B., Grineva L.G., Tlenkopachev M.R., Malkanduev Yu.A.

Kabardino-Balkarian State University

We discussed the *synthesisconditions the new monomer – N,N-diallylaminobutandinoic acid. The new polymer poly-N, N-diallylaminobutandinoic acid was obtained by a radical polymerization reaction. The static copolymers were synthesized due to radical copolymersation of N,N-diallylaminobutandianoic acid with vinylacetate in an aqueous and aqueous-organic medium (the mixture methanol- water in the ratio 70:30 mole. %). It was escertained that vinylacetate has bigger reactive ability comparing to N, N-diallilaminobutandinoic acid.*

Keywords: radical polymerization, polymer, monomer, monomer N,N-diallylaminobutandinoic acid, poly-N,N-diallylaminobutandinoic acid, copolymers, copolymerization.

Введение

Азотсодержащие синтетические полиэлектролиты диаллильной природы играют важную роль в науке, технике, медицине и могут быть использованы в качестве коагулянтов, структураторов почв, для очистки сточных вод. Поэтому расширение ассортимента полиэлектролитов диаллильной природы, которые обладали бы комплексом ценных свойств – регулируемым гидрофильно-гидрофобным балансом, кислотно-основными свойствами и биологической активностью, – является весьма актуальной задачей. Исследованию реакции радикальной полимеризации мономеров диаллильной природы посвящен целый ряд работ [1−12]. Это обусловлено особенностью полимеризационных процессов диаллильных мономеров, в частности, циклолинейным механизмом роста цепи при полимеризации.

Впервые образование полимеров с циклолинейной структурой на основе мономеров диаллильной природы было показано Батлером и его сотрудниками [13−22]. Механизм циклополимеризации Батлер объяснял наличием в цепи актов внутри- и межмолекулярного присоединения, обусловленных электронным взаимодействием между двумя двойными связями в молекуле диаллиламина. В работах [4−8] было показано, что скорость полимеризации диаллиламина и его производных заметно повышается в комплексообразующих и кислых средах, превращаясь в соответствующих растворах в кватернизованную форму. При этом деградационная передача цепи на мономер частично трансформируется в эффективную передачу.

Интерес исследователей к синтезу полимеров на основе диаллиламина и его производных обусловлен возможностью введения в структуру диаллиламина функциональных групп, что приводит к перспективе для их химической модификации. Из литературы 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 [23, 24].

В связи с этим целью работы являлось исследование особенностей процессов получения высокомолекулярных водорастворимых полимеров и сополимеров с регулируемым кислотно-основным и гидрофильно-гидрофобным балансом на основе мономера, производного диаллиламина введением в структуру диаллиламина карбоксильной группы – COOH и N-алкильного заместителя различной длины.

В настоящей работе приведены результаты исследований радикальной полимеризации N,N-диаллиламинобутандиовой кислоты (ДААсК) и сополимеризации винилацетата (ВА) с ДААсК в среде растворителей различной природы.

Экспериментальная часть

В экспериментах использовали реагенты отечественного производства.

2-аминобутандиовая ($HOCOCH_2CH(NH_2)CH_2COOH$ – аминоянтарная кислота, аспарагиновая кислота), Mr = 133,12 г/моль, $T_{пл}$ = 270 °C – 1 с разложением [25]. Использовали химически чистое вещество «х.ч.».

Хлористый аллил сушили над хлористым кальцием, а затем перегоняли над $CaCl_2$, $T_{кип.}$ хлористого аллила составляла 45 ^{0}C, n_D^{20}=1,4100.

Инициатор − персульфат аммония (ПСА) $(NH_4)_2S_2O_8$, продукт квалификации «ч.д.а.». Перекристаллизовали из бидистиллированной воды, сушили в вакууме до постоянного веса.

Винилацетат (M_1) квалификации х.ч. очищали от стабилизатора четырехкратной промывкой 7 %-м водным раствором NaOH, промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции, сушили над прокаленным хлористым кальцием и дважды перегоняли. Для сополимеризации использовали фракцию с $T_{кип}$=73 ^{0}C, n_D^{20}= 1.3958.

N,N-диаллиламинобутандиовую кислоту (ДААУК) получали алкилированием, α-аминоэтановой кислоты – хлористым (бромистым) аллилом по методике [26].

Поли-N,N-диаллиламинобутандиовую кислоту получали в водном растворе реакцией радикальной полимеризации в присутствии радикального инициатора персульфата аммония (ПСА) по методике [27]. Сополимеризацию ВА с ДААУК проводили в присутствии ПСА по методике [28].

Спектры ^{13}C−ЯМР регистрировались на спектрометре WP-80 фирмы «Брукер» с рабочей частотой на ядрах ^{13}C 10.115 Мгц при температуре 35−40 ^{0}C. В качестве стандарта использовали внешний эталон. Химические сдвиги ^{13}C−ЯМР приведены в δ-шкале и определялись относительно внешнего стандарта по формуле:

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

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

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

Значения характеристической вязкости поли-N,N-диаллиламинобутандиовой кислоты были определены вискозиметрическим методом в 0,1н растворе NaCl при 25 ^{0}C. Молекулярные массы определяли по формуле Марка – Куна – Хаувинка:

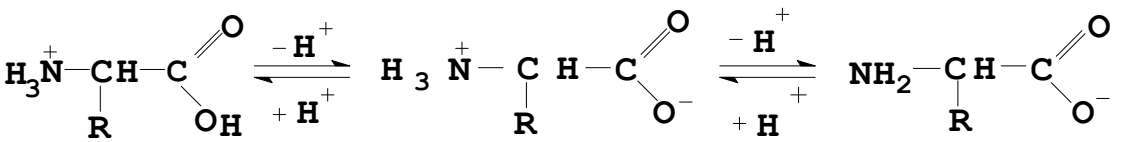
$$[\eta]=1{,}12\times 10^{-4} M^{0{,}82}.$$

Коэффициенты K и α были определены для 1н раствора NaCl при 25^{0}C [29].

Результаты и их обсуждение

Синтез и исследование структуры N,N-диаллиласпарагиновой кислоты

Из литературы известно, что достаточно сложно получать алкилированные α- аминокислоты. В работе [30] 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, связаны с тем, что α-аминокислоты являются амфотерными (биполярными) соединениями и отвечают общей формуле $–H_3N^+$-CH(R)-COO^-, для алкилирования α-аминокислоты ее необходимо перевести в анионную форму. В водном растворе в зависимости от pH среды молекула принимает формы:



Сильнокислая среда Катионная форма | Биполярный ион | Сильнощелочная среда Анионная форма

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 ДААсК – мономера диаллильной природы – авторами проводилась реакция алкилирования 2-аминобутандиовой кислоты хлористым аллилом (схема 1):

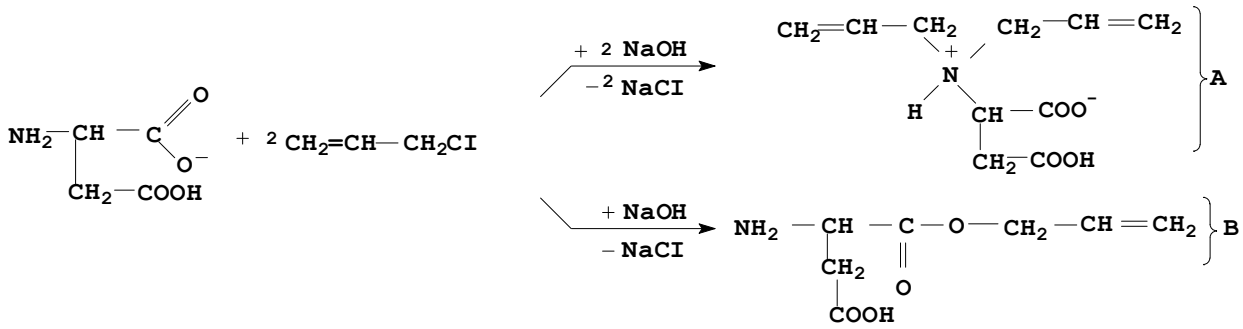


схема 1

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 проводили сравнением полос поглощения характеристических групп ИК-спектров. В аминокислоте (рис. 1) присутствуют две функциональные группы – NH_2 и $–CH_2-$, для которых характерны полосы поглощения в области 3100–3400 см $^{-1}$ для ассоциированной группы NH_2, и в области 1480–1440 см $^{-1}$ для карбоксильной группы $–CH_2-$.

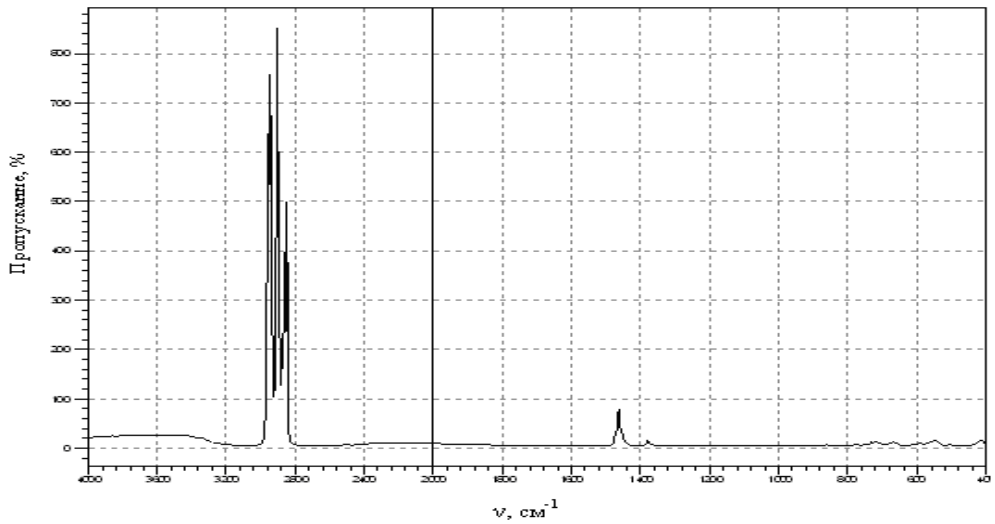
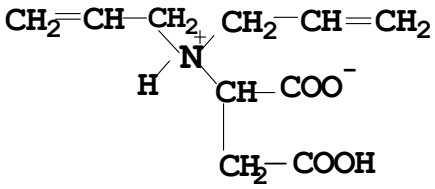


Рис. 1. ИК-спектр 2-аминобутандиовой кислоты

В случае протекания реакции по схеме (А) и получения
N,N-диаллиламинобутандиовой кислоты



аналитическим сигналом, служащим подтверждением реакции алкилирования, является присутствие в спектре интенсивного поглощения в области 1450–1410 см$^{-1}$, что характерно для присутствия $CHR_1=CH_2$-группы. Не наблюдается полоса поглощения в области 1750–1735 см$^{-1}$, что свидетельствует об отсутствии сложноэфирной $^{-}COO^{-}$-группы, и присутствует интенсивная полоса поглощения в области 1485 см$^{-1}$, характерная для деформационных колебаний $N^{+}R_3$-группы (рис. 2).

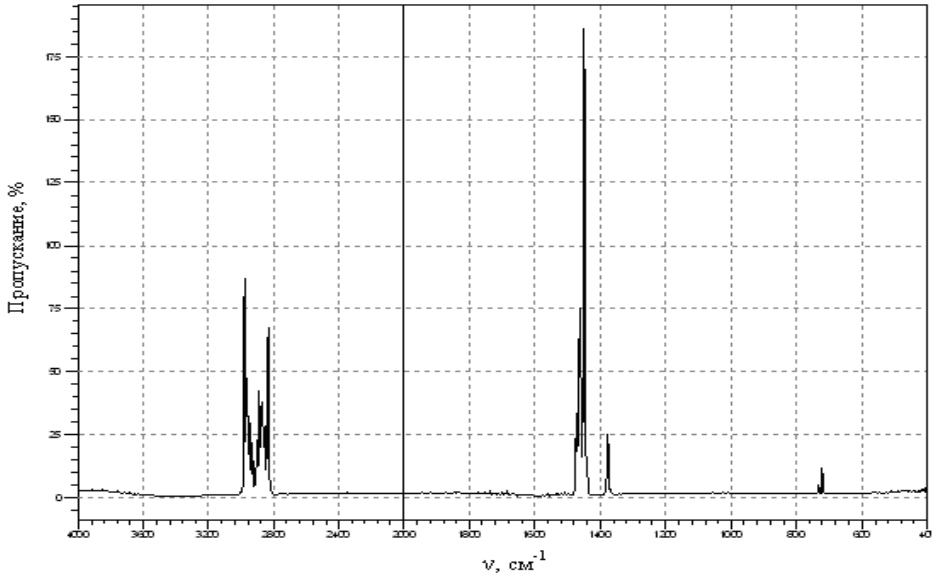


Рис. 2. ИК-спектр N,N-диаллиламинобутандиовой кислоты

Таким образом, из анализа ИК-спектра можно делать вывод о протекании реакции алкилирования по аминогруппе с получением диаллильного мономера в протонированной форме.

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

Таблица 1

Данные ^{1}Н-ЯМР спектроскопии в D_2O

Образец	^{6}C или $^{6'}$C	^{3}C	^{4}C или $^{4'}$C	^{1}C	^{2}C	^{5}C или $^{5'}$C	^{7}C или $^{7'}$C
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. 1, а ЯМР спектры мономера представлены на рис. 3.

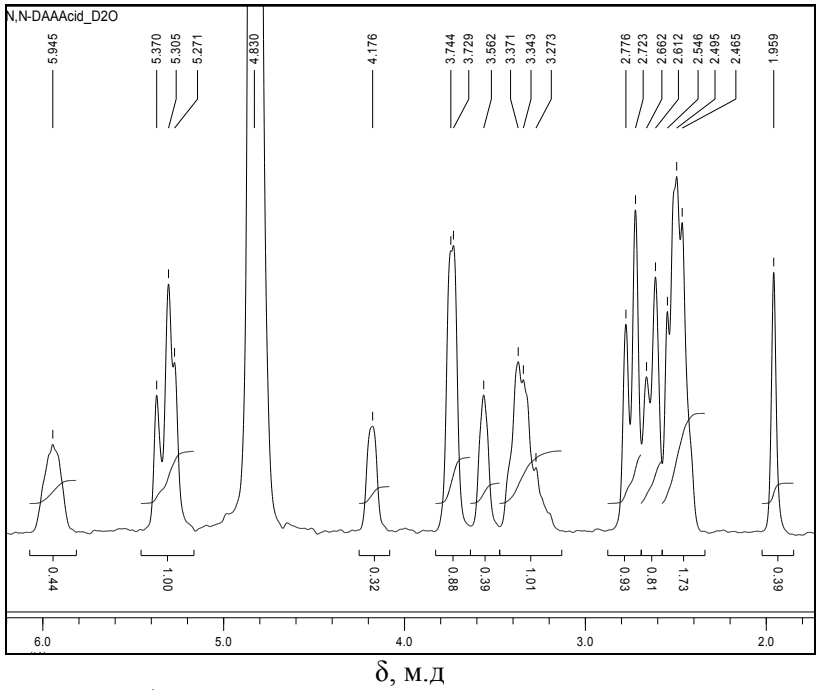


Рис. 3. ^{1} Н-ЯМР N,N-диаллиламинобутандиовой кислоты

Таким образом, из анализа ^{1} Н-ЯМР и ИК-спектров можно делать вывод о протекании реакции алкилирования по аминогруппе с получением диаллильного мономера в протонированной форме.

Исследование реакции полимеризации N,N-диаллиламинобутандиовой кислоты

Радикальную полимеризацию N,N-диаллиламинобутандиовой кислоты осуществляли в водных растворах в присутствии радикальных инициаторов.

Проведение реакции полимеризации без инициаторов радикального характера показало, что реакция практически не протекает. Данный факт свидетельствует об отсутствии катионной полимеризации. Результаты полимеризации в присутствии радикальных инициаторов представлены в табл. 2

Таблица 2

Результаты реакции радикальной полимеризации ДААсК

Мономер, [М]= 2 моль/л	Инициатор [I]=5×10^{-3}	Среда полимеризации	Температура, °С	Выход, %	Привед. вязкость ($\eta_{привед}$). дл/г
ДААсК	[ПСА]	Вода	60	56	0,22
	[ПСА]	Вода	75	78,3	0,25
	[ПСА]	Водно-спиртовая	60	45	0,10
	[ПСА]	Водно-спиртовая	75	61	0,12
	[ПБ]	Водно-спиртовая	75	32,5	0,098

Как видно из табл. 2, наиболее высокие значения приведенной вязкости получены в водном растворе в присутствии в качестве инициатора ПСА при температуре 75 °С.

Реакция радикальной полимеризации поли- N,N-диаллил-аминобутандиовой кислоты протекает по схеме 2:

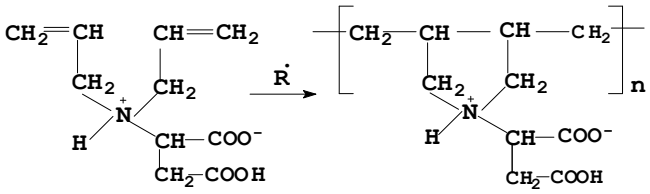
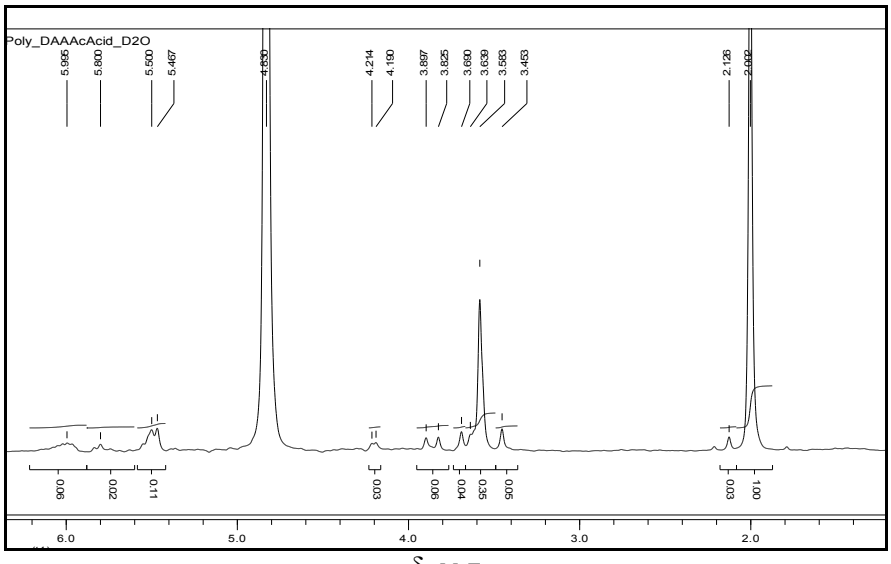


схема 2

Структура синтезированного полимера поли-N,N-диаллил-аминобутандиовой кислоты подтверждена ^{1}Н-ЯМР спектроскопией, отсутствием спектров поглощения в области 5.945–5.305 м.д, характерной для аллильных групп, присутствием сигналов поглощения в области 4.214–3.453 м.д., характерной для циклического соединения (рис. 4), данными элементного анализа.



δ, м.д

Рис. 4. ЯМР ^{1} Н-спектр поли-N,N-диаллиламинобутандиовой кислоты

Сополимеризация N,N-диаллиламинобутандиовой кислоты с винилацетатом

Из литературы известно, что величина относительной активности мономеров в реакциях радикальной сополимеризации зависит от природы растворителя [31, 32]. В связи с этим сополимеризацию ВА с ДААсК изучали в среде растворителей различной природы: водно-органической среде (в смеси метанол–вода в соотношении 70:30 мол. %), в водной среде (в присутствии эмульгатора) в присутствии радикального инициатора ПСА. Результаты реакции приведены в табл. 3. Как видно из табл. 3, при проведении реакции радикальной сополимеризации в водно-органической среде сополимеры были получены с очень низкими значениями молекулярных масс (ММ), при проведении сополимеризации в водной среде были получены сополимеры с более высокими значениями молекулярных масс, что, вероятно, связано с плохой растворимостью ДААсК в органической среде.

Таблица 3

Результаты сополимеризации ВА с ДААсК в водно-органической и водной среде в присутствии [ПСА]= $1x10^{-2}$ моль/л, при Т = 65 ^{0}С

Среда	Соотношение сомономеров ВА:ДААсК, в мол. долях	[η], дл/г 0.5 н NaCl	среда	[η], дл/г 0.5 н NaCl
метанол:вода 70:30	1:0	0.45* 1.29**	вода	0.45* 1.29**
	0.9:0.1	0.23		0.88
	0.7:0.3	0.14		1.29
	0.5:0.5	0.12		0.62
	0.3:0.7	0.08		0.38
	0.1:0.9	0.06		0.25
	0:1	0.07		0.15

* в дихлорэтане при Т= 25 ^{0}С

** в хлороформе при Т = 25 ^{0}С

Очищенные сополимеры сушили в вакууме при 45−50 ^{0}С до постоянного веса. Состав сополимеров определяли по результатам элементного анализа (рис. 5).

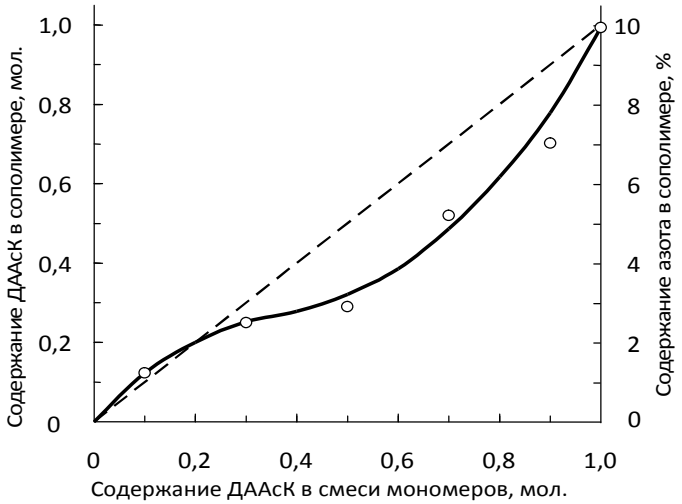


Рис. 5. Зависимость состава сополимера от состава исходной мономерной смеси ВА:ДААсК, [ПСА]= 1×10^{-2} моль/л, Т = 65 ^{0}

Значения эффективных констант сополимеризации рассчитывали на начальных степенях превращения методом Файемана и Росса [33].

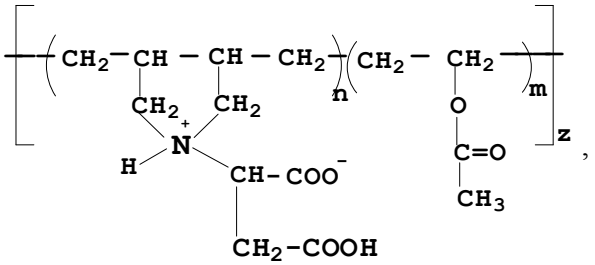
Значения эффективных констант сополимеризации (табл. 4) свидетельствуют о том, что мономер M_1 (ВА) активнее мономера M_2 (ДААУК) при взаимодействии с обоими полимерными радикалами. Низкие значения величины произведения r_1r_2 свидетельствуют о предпочтительной склонности к чередованию сомономерных звеньев в макроцепи.

Таблица 4

Значения констант сополимеризации ВА с ДААсК в водной среде
в присутствии [ПСА]= 1×10^{-2} моль/л при t = 65 ^{0}C

Среда	r_1	r_2	r_1r_2	r_1/r_2
водная	1.3±0.0087	0.423±0.001	0.55	3.07

На рис. 5 видно, что сополимеры, полученные в водной среде, имеют статистическое распределение звеньев в макромолекуле следующей структуры:



где $0.1 \le m \le 0.9$; $0.1 \le n \le 0.9$; z = 80−150 ВА:ДААсК.

Полученные данные согласуются с литературными [34], так как виниловые мономеры значительно более активны, чем аллиловые при радикальных полимеризациях. Методом ^{13}C−ЯМР установлено, что ДААсК вступает в реакцию сополимеризации с ВА с участием обеих двойных связей через внутримолекулярную циклизацию с формированием пирролидиниевых циклов в макроцепи, что согласуется с литературными данными, характерными для гомополимеризации четвертичных аммониевых соединений - диаллильной природы [35, 36], в частности, для ДААсК >CH−CH< − 40.0 м.д.; $^{+}$N−CH_3 − 51.6 м.д.; $^{+}$N−CH_2(2,5) − 63.6 м.д.

Сополимеры ВА с ДААсК представляют собой вещества светло-желтого цвета, хорошо растворимые в воде, нерастворимые в ТГФ, диоксане, ацетоне, серном эфире. При проведении реакции сополимеризации при t=80 ^{0}C повышение мольной доли ВА в смеси сомономеров выше 0.5 моль приводит к образованию сшитых сополимеров.

Таким образом, реакция радикальной сополимеризации винилацетата с N,N-диаллиламинобутандиовой кислотой протекает с образованием сополимеров со статистическим распределением сомономерных звеньев в макроцепи, при этом винилацетат является более активным мономером. Молекулы N,N-диаллиламинобутандиовой кислоты вступают в реакцию сополимеризации с участием двойных связей через внутримолекулярную циклизацию с образованием пирролидиновых структур в макроцепи.

Полученные результаты открывают возможность создания нового семейства высокомолекулярных полиаминов с регулируемым гидрофильно-гидрофобным балансом и кислотно-основными свойствами, обладающих широкими возможностями для химической модификации, и кроме того, биологической активностью.

Библиография

1. Кабанов В.А., Топчиев Д.А. Полимеризация ионизующихся мономеров. М.: Наука, 1975. 224 с.

2. Топчиев Д.А., Малкандуев Ю.А. Катионные полиэлектролиты ряда поли-N,N-диалкил-N,N-диаллиламмоний – галогенидов: особенности процессов образования, свойства и применения. Нальчик, 1997. 240 с.

3. Solomon D.H. Cyclopolymerization. I. Structure and Mechanism // J. Macromol. Sci-Chem., A. 1975. V. 9, № 1. P. 97–113.

4. Островерхов В.Г., Бруновская Л.А., Корниенко А.А. О полимеризации некоторых N-диаллильных соединений // Высокомолек. соединения. 1964. Т. 6, № 5. С. 926–928.

5. Мацоян С.Г., Погосян Г.М., Джагамян А.О., Мушегян А.А. Исследование в области циклической полимеризации и сополимеризации. 13. Изучение циклической полимеризации N-замещенных диаллиламинов // Высокомолек. соединения. 1963. Т. 5, № 6. С. 854–860.

6. Мацоян С.Г., Погосян Г.М., Жамкочян Г.А. Циклическая полимеризация и сополимеризация.28. Синтез и изучение циклической полимеризации некоторых N-замещенных производных диаллил- и диметилаллиламина // Изв. АН. Арм. СССР. Сер.хим.н. 1964. Т. 17, № 1. С. 62–68.

7. Щербина Ф.Ф., Федорова И.П., Горлов Ю.И. Передача цепи при полимеризации аллиламина и его ацилпроизводных // Высокомолек. соединения. А. 1970. Т. 12, № 9. С. 2042–2045.

8. Zubov V.P., Vijaga Kumar M., Masterova M.N., Kabanov V.A. Reactivity of allylmonomers in radical polymerization // J. Macromol. Sci-Chem., A. 1979. V. 13, № 1. P. 111–131.

9. Murzabekova T.G., Begieva M.B., Malkanduev Yu.A., Topchiev D.A. New ways in synthesis of macromoleculare cationic polyelectrolytes based on N,N-diallylamines // 2nd iupac sponsered international symposium santa-margherita ligure 26-31 may, 1996 Prep.Book, P. 148.

10. Malkanduev Yu.A., Begieva M.B., Butaeva R.J., Murzabekova T.G., Topchiev D.A. New ways in synthesis of macromoleculare ationic polyelectrolytes based on N,N-diallylamines // 36-th iupac international symposyum on macromolecus, Seol, 4-9 August, 1996. 687 p.

11. Малкандуев Ю.А., Бегиева М.Б., Мурзабекова Т.Г., Топчиев Д.А. Полимеризация мономеров на основе N-алкил-N,N-диаллиламинов // Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: тезисы докладов. Казань, 2003. С. 258.

12. Тимофеева Л.М., Клещева Н.А., Васильева Ю.А., Громова Г.Л., Тимофеева Г.И., Филатова Н.А. Механизм и кинетические особенности процессов получения новых полимеров на основе диаллиламина // Высокомолек. соединения. А, 2005. Т. 47, № 6. С. 916–933.

13. Butler G.B., Bunch R.L. Preparation and polymerization of unsaturated quarternary ammonium comporids // J. Amer. Chem. Soc. 1949. V. 71. P. 3020–3122.

14. Butler G.B. The fundamental basis for cyclopolymerization // J. Amer. Chem. Soc. 1967. V. 8. P. 35–38.

15. Butler G.B., Raymond M.A. Probability of cyclopolymerization // J. Polym. Sci. A, 1965. V. 3, № 10. P. 3413–3420.

16. Butler G.B., Kimura S. The fundamental basis for cyclopolymerization // J. Macromol. Sci-Chem., A. 1971. V. 5, № 1. P. 181–209.

17. Butler G.B. Cyclopolymerization // Jn: Encyclopedia of Polymer Science and Technology. V. 4. / eds. Mark H.F., Caylord N.G., Bicales N.M. New-York: Jnt. Sci., 1966. P. 568–598.

18. McCormick C.L., Butler G.B. Anionic cyclopolymerization // J. Macromol. Sci-Revs., Macromol. Chem., C. 1972. V. 8, № 2. P. 201–233.

19. Solomon D.H. Cyclopolymerization. I. Structure and mechanism // J. Macromol. Sci-Chem. A. 1975. V. 9, № 1. P. 97–113.

20. Butler G.B., Crawshaw A., Miller W.L. The formation of linear polymers from diene monomers by cyclic polymerization mechanism. IV. Synthesis and polymerization studies of some doubly-unsatureted, unsymetrical monomers // J. Org. Chem. 1960. V. 25, № 2. P. 309–310.

21. Brace N.O. Cyclopoplymerization: cyclization of diallylcyanamide to pyrrolidine derivatives // J. Polymer. Sci. A-1. 197. V. 8, № 8. P. 2091–2102.

22. Julia M. Free radical cyclizations // Chem. Eng. News. 1966. V. 44. P. 100–102.

23. Devlin P.A. Process for polymerizing allylic amines and resulting products / Пат. 3057833 (1962); РЖХ. 1964, 8С286.

24. Clampitt B.H., German D.E., Gaily J.R. Process for polymerizing allylic amines and resulting products / Пат. 3057833 (1962); РЖХ. 27,515(1958).

25. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. М., 1978. 392 с.

26. N,N-диаллиласпарагиновая кислота / Бегиева М.Б., Хараев А.М., Малкандуев Ю.А., Бажева Р.Ч., Лигидов М.Х. Патент (РФ) №2473539 от 27.01.2013, заявка № 2010131492.

27. Поли-N,N-диаллиласпарагиновая кислота / Бегиева М.Б., Хараев А.М., Малкандуев Ю.А., Бажева Р.Ч. Патент (РФ) №2476450 от 27.02.2013, заявка № 20111119424.

28. Сополимер на основе N,N-диаллиламинобутандиовой кислоты / Бегиева М.Б., Хараев А.М., Малкандуев Ю.А., Бажева Р.Ч., Мамбетова Ф.А. Решение о выдаче патента РФ на избретение по заявке № 2013121646.

29. Нажметдинова Г.Т. Кинетика и механизм радикальной полимеризации N,N-диметил – N,N-диаллипамоний хлорида: дисс. … канд. хим. наук. М.: ИНХС. АН СССР, 1983. 189 с.

30. Канао С., Сакаери Я. N-алкиламинокислоты // J. Pharmac. Soc. Japan. 1966. V. 86. №11. P. 1105–1108.

31. Smidt H., Smidt-Naake G., Berger W. Eintlus des Losungmittels auf die Bruttokinetik radikalischer Copolymerisationen // Kurzvortr. sowie Postervortr / Chem. Ges. DDR. Karl-Marx-Univ. Leipzig. Akad. Wiss. DDR. Zentralinst organ. Chem. [Btrlin].s.a. S. 179.

32. Сивцов Е.В., Лавров Н.А., Никалаев А.Ф. Влияние среды на радикальную (со)полимеризацию N-винильных мономеров // Пластические массы. 2001. № 10. С. 32–39.

33. Гладышев Г.П. Полимеризация винильных мономеров. АН КазССР. Алма-Ата, 1964. 320 с.

34. Воробьева А.И., Сагитова Д.Р., Алеев И.Р., Володина В.П., Прочухан Ю.А., Монаков Ю.Б. Сополимеризация N,N-диаллил-N,N-димитиламмоний хлорида с винилацетатом // Высокомолек. соед. Б. 2008. Т. 50, № 6. С. 1092–1097.

35. Lancaster L.E., Bassei L., Panzer H.P. The structure of poly (diallyldimethylammonium) chloride by ^{13}C-NMR spectroscopy // J. Polym. Sci. 1976. V. 14. P. 549–554.

36. Ottenbrite R.M. and Shillady. Ring sitze of cyclopolymerized N,N-dialkyldiallylammonium galides // ed: E.J. Goethais. Oxford, 1980. P. 143–153.

УДК 678.0

ЭФФЕКТ СДВИГОВОГО НАПРЯЖЕНИЯ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЕ МАТРИЦЫ И МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИЦИЙ ПВД/ПНД С $CaCO_3$, ПРЕДНАЗНАЧЕННЫХ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА МНОГОСЛОЙНЫХ ТЕРМОУСАДОЧНЫХ ТОНКИХ ПЛЕНОК

Кузьмина А.В.[1], *Слонов А.Л.[2], Данилова-Волковская Г.М.[3]

[1]ООО «Торговый дом Юг-Полимер»
[2]Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова
[3]Северо-Кавказский федеральный университет

***azamatslonov@yandex.ru**

В данной статье представлены результаты исследований серии композиций на основе ПВД/ПНД с $CaCO_3$ (предназначенных для производства многослойных термоусадочных тонких пленок) с различными видами связующих веществ, с частицами $CaCO_3$ различных размеров и матрицами с разным молекулярным весом.

Обоснован эффект сдвигового напряжения, порождаемый усадкой матрицы, на предмет механизма повышения ударной вязкости.

Ключевые слова: полиэтилен (ПЭ), напряжение, хрупкость, усадка матрицы, композиция ПВД/ПНД.

THE EFFECT OF SHEAR STRESS IN THE CRYSTAL STRUCTURE OF THE MATRIX AND THE MECHANICAL CHARACTERISTICS OF THE COMPOSITIONS OF LDPE/HDPE WITH CACO3 FOR THE PRODUCTION OF MULTI-LAYER SHRINK THIN FILMS

Kuzmina A.V.[1], Slonov A.L.[2], Danilova-Volkovskaya G.M.[3]

[1] Ltd «Yug-Polymer Trade»
[2]Kabardino-Balkarian State University
[3]The North Caucasus Federal University

This article presents the results of a series of research-based compositions of LDPE/HDPE with $CaCO_3$ (intended for the production of multi-layer shrinkthin films) with different types of binders with CaCO3 particles of different sizes and matrices of various molecular weights.

The effect of shear stress generated by thes hrinkage of the matrix by the mechanism of toughening.

Keywords: polyethylene (PE), tension, fragility, the shrinkage of the matrix, composition of LDPE/HDPE.

Соединение частиц каучука с хрупкой матрицей пластика привело к образованию важного класса коммерческих полимеров – ударопрочных акрилонитрилбутадиенстирольных сополимеров (АБС) [1]. В надлежащих условиях добавление каучука в частично кристаллические термопластические полимеры, такие как полиамиды, полиэстеры, полипропилены, приводило к созданию класса сверхжестких смесей [2–9]. В настоящее время разработана и успешно коммерчески развита технологияв области улучшения-ударной вязкости и модуля упругости некоторых «полувязких» полимеров с помощью внедрения неэластомеров, среди которых известные пластики и неорганические наполнители [10–17]. Следовательно, механизм образования жесткости этих систем заслуживает большего внимания.

Популярный общепринятый взгляд на механизм состоит в том, чтодиспергированные частицы действуют как концентраторы напряжения, инициируя и завершая растрескивание, в хрупкой полимерной матрицестановясь причиной «полосы сдвигов» полувязкой полимерной матрицы, которая отвечает за улучшение поглощения энергии [1, 4–7, 15]. Самый важный вывод из этих ранних исследований был достигнут By [4, 6, 7], который продемонстрировал, что ключевой параметр повышения ударной вязкости каучука – это толщина связей в матрице между частицами каучука. Муратоглу [8–11] предложил новое морфологическое объяснение результатов, вкоторомэффектповышения ударной вязкости диспергированных частиц приписывается измененим в морфологии матрицы (кристаллографической текстуре), индуцируемой частицами вторичной фазы. Несмотря на то, что многие экспериментальные явления могут быть объяснены указанными механизмами, зависимость ударной вязкости и перехода от хрупкого

к нехрупкому разрушению этих материалов от их межфазной адгезии, молекулярного веса матрицы и кристалличности не была рационально изучена.

Существуют некоторые статьи об эффекте усадочного напряжения матрицы и механических характеристиках полимера и полимерных композитов, в которых доказывается, что этот эффект – ключевой фактор, определяющий эффективность повышения прочности и жесткости [17–21]. Однако предложенные механизмы не рассматривают этого.

При создании композиции ПНД/ПВД с $CaCO_3$, предназначенных для производства многослойных термоусадочных тонких пленок, использовалисьмарки следующих характеристик:

– ПВД – ПТР 0,35 г/10 мин, плотность 0,920 г/см^3;

– ПНД – ПТР 1,0 г/10 мин, плотность 0,954 г/см^3;

– ПНД – ПТР 1,14 г/10 мин, плотность 0,954 г/см^3.

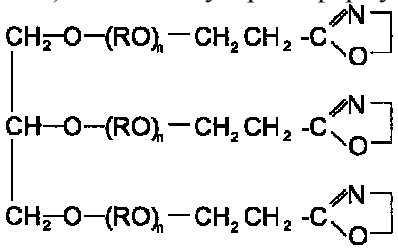
Применялось три типа $CaCO_3$:

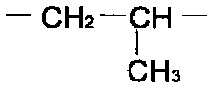
a) со средним размером частиц 3,2 мкм и стандартным отклонением 1,1 мкм;

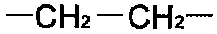
b) со средним размером частиц 4,6 мкм и стандартным отклонением 2,3 мкм;

c) со средним размером частиц 11,3 мкм и стандартным отклонением 7,9 мкм.

В качестве связующих веществ применялись изопропил-три-олеил-титанат (OLT951),изопропил-три(диоктилпирофосфато)титанат (NDZ) и полимер простого эфирас оксазолиновой концевой группой и молекулярным весом около 3000 (ON330). Его молекулярная формула:



где R – это: 

или: 

Смеси были приготовлены смешением в расплаве в двухвальцовом устройстве при 140–160 °С, переработаны в пластины и затем гранулированы. Образцы для измерения механических характеристик были изготовлены методом литья под давлением при 210 °С под давлением в 50 МПа. Зубчатый брусок для испытаний на ударную вязкость по Шарпи имел размеры 120х15х10 мм, а гантелеобразный брусок для испытаний прочности имел толщину 4 мм.

Размер частиц $CaCO_3$ и его распределение в матрице были измерены на приборе центрифугового типа (SR-CP3, Япония). Инфракрасный спектр $CaCO_3$изученспектрометром NicoletMagna IR 170XS. Для сопоставления эффектов постепенного охлаждения на кристаллизацию смесевых матрициспользовалась широкоугольная рентгеновская дифракция (RigakuRotaflex D/MAX-rA). Поверхности смесей рассмотрены сканирующим электронным микроскопом SX-40 (Kashi, Япония).

Механические характеристики композиции ПВД/ПНД с $CaCO_3$и их зависимость от поверхностной обработки $CaCO_3$, размера частиц $CaCO_3$и распределения приведены в таблице.

Таблица

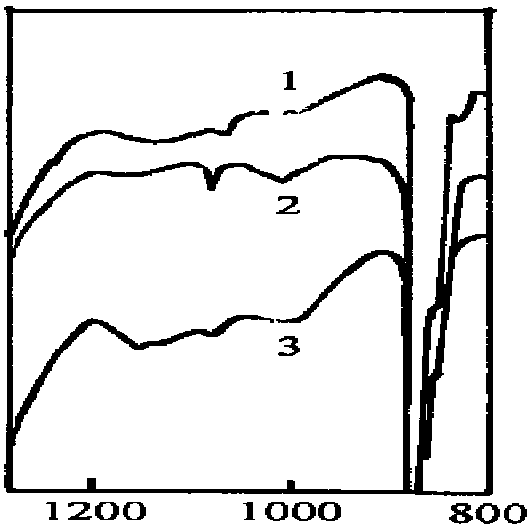
Механические характеристики композиции ПВД/ПНД с $CaCO_3$ в зависимости от поверхностной обработки $CaCO_3$, размера частиц $CaCO_3$ и его распределения

Образец	$CaCO_3$			Ударная вязкость по Шарпи, кДж/м^2	Предел прочности при изгибе, МПа	Прочность на разрыв, МПа	Температура тепловой деформации, °С
	Средний размер, мкм	Содержание, масс. %	Вещество поверхностной обработки				
ПВД/ПНД		0		18,6	38,8	23,8	65,0
A-30(a)	3,2	30	Необраб.	20,8	33,9	20,2	83,0
B-30(a)	3,2	30	OLT951	43,9	33,5	20,1	83,5
C-30(a)	3,2	30	NDZ	44,8	32,5	17,5	83,5
D-30(a)	3,2	30	NDZ-ON330	50,6	32,9	18,3	84,5
D-30(b)	4,6	30	NDZ-ON330	41,5	29,3	17,0	81,0
D-30(c)	11,3	30	NDZ-ON330	10,3	27,7	17,0	79,5

*Матрица композиции: ПВД (ПТР 0,35 г/10 мин)/ПНД (ПТР = 1,0 г/10 мин)

Ударная вязкость по Шарпи с надрезом образца A-30(a), в котором поверхность частиц $CaCO_3$ не была обработана, близка к соответствующему показателю композиции ПВД/ПНД. Ударная вязкость образцов B-30(a) и C-30(a), в которых поверхность CaCO3 была обработана OLT951 и NDZ (TTOPP-38S), соответственно, заметно выросла. Ударная вязкость смеси D-30(a), в которой поверхность $CaCO_3$ была обработана компаундированным связующим веществом NDZ-ON330, была еще более улучшена.

В то же время температура тепловой деформации образцов A-30(a), B-30(a), C-30(a) и D-30(a) также немного выросла в соответствии с разными видами веществ для обработки поверхности $CaCO_3$,но изменения предела прочности при изгибе и прочности на разрыв данных образцов были неочевидны.



Волновое число ($см^{-1}$)

Рис. 1. FTIR-спектры поверхностей $CaCO_3$:
1 – композиция ПВД/ПНД с $CaCO_3$ (необработанный), 2 – композицияПВД, ПНД/$CaCO_3$ (обработанный NDZ), 3 – композиция ПВД, ПНД/$CaCO_3$ (обработанный NDZ-ON330)

Рис. 1 показывает спектры инфракрасной спектроскопии с преобразованием по Фурье (FTIR) остатков $CaCO_3$ из образцов, которые были экстрагированы ксилолом. Кривая 1 соответствует чистому $CaCO_3$. У кривой 2 появляются два понижающих пика около 1080 и 1020 $см^{-1}$, которые представляют абсорбированные связи P=Oи P–O–C групп соответственно, показывая присутствие сильных межфазных взаимодействий между связующим веществом NDZи поверхности $CaCO_3$ в образце C-30(a). На кривой 3 появляются две границы компенсированных пиков около 1110 и 990 $см^{-1}$, показывающие абсорбированные связи любой (C–O–C) группы в ON330, и сила абсорбирующего пика около 1080 $см^{-1}$ уменьшилась. Этот феномен свойственен случаю химической реакции оксазолиновых групп ($–CNOC_2H_4$) связующего агента ON330 с группами пирофосфорной кислоты (–POOH–) связующего агента NDZ в компаундированном веществе во время процесса смешения в расплаве. Эта химическая реакция ведет к появлению покрывающего слоя мягких цепочек ON330 вокруг частиц $CaCO_3$, следовательно, ON330 не может быть полностью экстрагирован на поверхностях частиц $CaCO_3$. В то же время молекулярным цепочкам ON330 приходилось связывать или оплетать матрицу молекулярных цепочек вокруг частиц $CaCO_3$ при образовании покрывающего слоя, далее улучшая межфазную адгезию смеси. Частицы $CaCO_3$, обработанные компаундированным связующим веществом, имели лучшее действие по повышению ударной вязкости, чем частицы $CaCO_3$, обработанные только NDZ или только OLT951.

Данные, приведенные в таблице, показывают, что при одинаковых условиях поверхностной обработки лучшие параметры имели смеси с более мелкими частицами $CaCO_3$, незначительным распределением их размера и более высокой ударной вязкостью. Предел прочности при изгибе, прочность на разрыв и температура тепловой деформации этих смесей также значительно увеличились со снижением размера частиц $CaCO_3$ и распределением размера частиц.

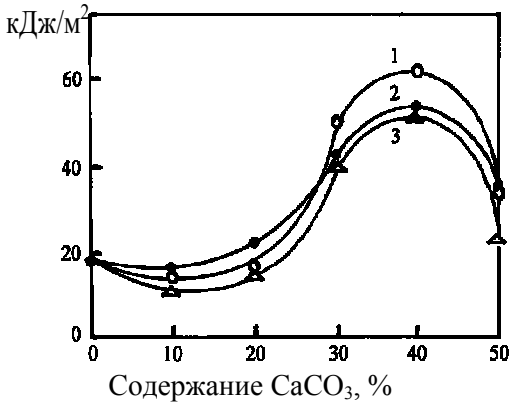


Рис. 2. Ударная вязкость по Шарпи с надрезом композиции ПВД/ПНД с $CaCO_3$ в зависимости от содержания $CaCO_3$: 1 – $CaCO_3$, d=3,2 мкм, S=1,1 мкм, поверхность обработана NDZ-ON330; 2 – $CaCO_3$, d=3,2 мкм, S=1,1 мкм, поверхность обработана OLT951; 3 – $CaCO_3$, d=4,6 мкм, S=2,3 мкм, поверхность обработана NDZ-ON330

Как показано на рис. 2, ударная вязкость по Шарпи с надрезом была ниже (или близкой к таковой) у композиции ПВД/ПНД при содержании $CaCO_3$ менее 20 %. Однако ударная вязкость быстро усиливается, а образцы демонстрируют переход от нехрупкого разрушения к хрупкому, когда содержание $CaCO_3$ больше 20 %. Ударная вязкость смесей с 40 % $CaCO_3$ достигла максимума (62 кДж/м^2, кривая 1). Сравнивая кривые 1 и 2, можно заметить, что укрепляющее действие частиц $CaCO_3$, обработанных компаундированным связующим веществом, было выше, чем у частиц, обработанных одним только связующим веществом. Сравнивая кривые 1 и 3, можно заметить, что укрепляющее действие частиц $CaCO_3$ более мелкого размера и с соответствующим распределением размеров частиц лучше, чем у частиц большего размера и с соответствующим распределением размеров.

Рис. 3. Температура тепловой деформации композицииПВД/ПНД с $CaCO_3$ в зависимости от содержания $CaCO_3$: 1 – ПВД/ПНД; 2 – ПВД/ПНД с $CaCO_3$, d=3,2, S=1,1 мкм, поверхность обработана NDZ-ON330

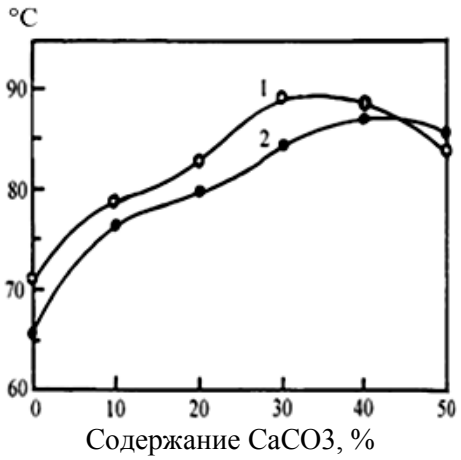


Рис. 3 показывает температуру тепловой деформации смесей и ее зависимость от содержания $CaCO_3$. Температура тепловой деформации возрастает с увеличением содержания $CaCO_3$ и достигает максимума на 30 % (кривая 1) и 40 % (кривая 2) $CaCO_3$.

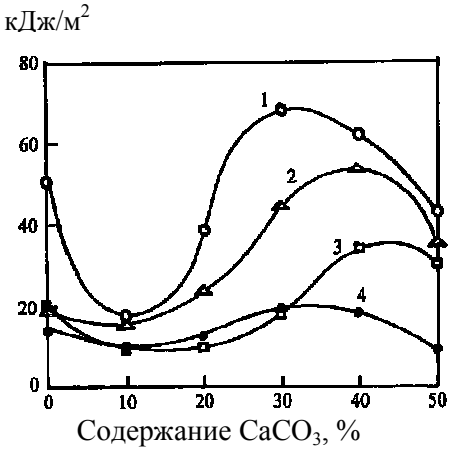


Рис. 4. Ударная вязкость по Шарпи с надрезом композиций ПВД/ПНД с $CaCO_3$ с разным молекулярным весом матрицы в соответствии с содержанием $CaCO_3$: 1 – композиция ПВД/ПНД (ПТР=0,35 г/10 мин); 2 – композицияПВД/ПНД (ПТР=1,0 г/10 мин); 3 – композицияПВД/ПНД (ПТР=1,14 г/10 мин); 4 – композиция ПВД/ПНД (ПТР=0,08 г/10 мин) ($CaCO_3$, d=3,2 мкм, S=1,1 мкм, поверхность обработана OLT951)

Рис. 4 показывает, что матрица композиции ПВД/ПНД с более высоким молекулярным весом вызывала более раннее возникновение перехода от нехрупкого к хрупкому разрушению композиции и достигла более высокого и раннего максимума кривой ударной вязкости по Шарпи с надрезом. Как с ростом молекулярного веса матрицы, так и со снижением ПТР композиция ПВД/ПНД – переход от нехрупкого к хрупкому разрушению смесей (кривые 3–1) встречалась около 35, 30 и 20 % содержания $CaCO_3$ соответственно, а ударная вязкость достигала максимума при 43, 40 и 30 % содержания $CaCO_3$ соответственно. Максимальное значение ударной вязкости становилось выше, а действие частиц $CaCO_3$ по увеличению жесткости – лучше. Согласно теории критерия критической толщины связи матрицы (T_C, или критическое расстояние между поверхностью частиц) [4–7], эти явления показывали (в одинаковых условиях): чем больше был молекулярный вес матрицы, тем больше была величина T_C смесей.

Согласно теории эффекта сдвиговой деформации в деформационно-индуцированной кристаллизации [18–21], эти явления могут быть практически объяснены. Когда молекулярный вес матрицы стал больше, сила взаимодействия между молекулярными цепочками возросла и деформационно-индуцированные области или районы межфазного перехода стали шире. Это значит, что слои сферического полимерного кристалла из вытянутых цепочек стали больше. Таким образом, более толстые слоисферического полимерного кристалла из вытянутых цепочек соединились одна с другой при низком содержании $CaCO_3$ и сформировали больше связей между собой. Следовательно, они смогли раньше сформировать сетевую структуру из вытянутых цепочек в смесях. Это ключевая причина того, что переход от нехрупкого разрушения к хрупкому и максимальная ударная вязкость смесей могли иметь место при низком содержании $CaCO_3$, так как молекулярный вес матрицы вырос.

Кривая 4 на рис. 4 показывает отношение между ударной вязкостью композиции ПВД/ПНД с $CaCO_3$ и содержанием $CaCO_3$ в ней. Несмотря на то, что максимальная ударная вязкость была достигнута при низком содержании $CaCO_3$, этот максимум был меньше, а эффективность действия частиц $CaCO_3$ по увеличению жесткости – ниже.

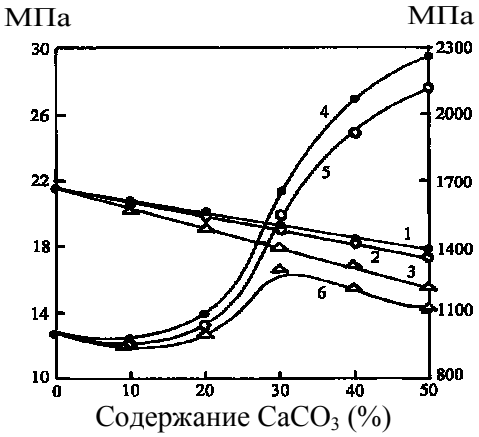


Рис. 5. Прочность на разры в и модуль Юнга композиции ПВД/ПНД с $CaCO_3$ с различным размером частиц $CaCO_3$ в зависимости от содержания $CaCO_3$: 1,4 – $CaCO_3$, d=3,2 мкм, S=1,1 мкм; 2,5 – $CaCO_3$, d=4,6 мкм, S=2,3 мкм; 3,6 – $CaCO_3$, d=11,3 мкм, S=7,9 мкм ($CaCO_3$, поверхностьобработана NDZ–ON330)

Как показано на рис. 5, прочность на разрыв смесей слегка снизилась с увеличением содержания $CaCO_3$. Чем больше был размер частиц $CaCO_3$, тем более очевидным становилось уменьшение прочности на разрыв. Однако это оказалось необоснованным для модуля Юнга смесей. Когда содержание $CaCO_3$ было 0–20 %, модуль Юнга был 1000 МПа, а затем быстро рос до момента содержания $CaCO_3$ 40 % (20/70 МПа, кривая 4); при более чем 40 % содержании $CaCO_3$ рост становился медленным. Чем более мелкими были частицы $CaCO_3$, тем более очевидным был рост модуля. Также отмечен тот феномен, что упрочняющее действие частиц $CaCO_3$, деформационно-индуцированное действие кристаллизации, рост кристалличности матрицы и формирование кристаллической решетки из вытянутых цепочек также играют очень важные роли в увеличении модуля Юнга смесей.

Морфология разрушения (рис. 6) показывает микрофотографию сканирующим электронным микроскопомударно разрушенной поверхности образцов. На рис. 6 A и B можно увидеть пограничныезазоры между частицами $CaCO_3$ из-за более крупных частиц $CaCO_3$ в образце D-30(c) и более слабой межфазной адгезии в образце A-30(a), в котором поверхность частиц $CaCO_3$ не обработана. Рис. 6C (образец D-10(a)), 6Еи 6F показывают, что частицы $CaCO_3$ были сильно соединены в матрицу, когда размер час-

тиц $CaCO_3$ был небольшим, а их поверхность была обработана компаундированным связующим веществом. Матрица вокруг частиц $CaCO_3$ показала радиативную траекторную структуру, состоящую из слоев полимерного кристалла и вытянутых цепочек [20–21].

Области радиативной траектории вокруг частиц $CaCO_3$ связаны одна с другой на рис. 6F, и это означает, что перенесенные слои полимерного кристалла из вытянутых цепочек среди частиц $CaCO_3$ связаны один с другим и составляют кристаллическую решетку из вытянутых цепочек в матрице. Это и есть главные причины того, что смеси демонстрировали переход от хрупкого поведения при разрушении к нехрупкому.

Рис. 6D показывает классический пример более жесткого разрушения образца D-30(a). Матрица образца имела несколько пустот; волокнистые кристаллы были вытянуты и удлинены.

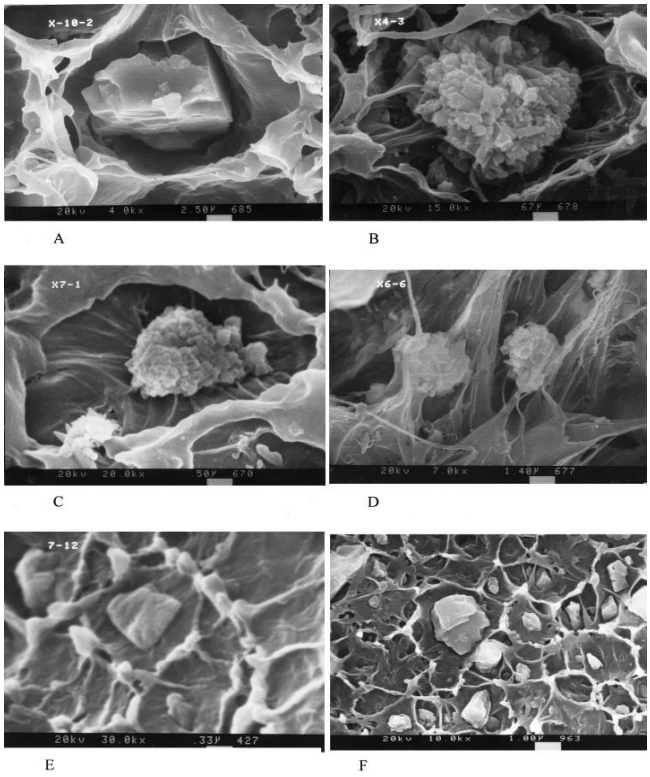


Рис. 6. Микрофотографии образцов, выполненные с помощью СЭМ: A – образец D-30(c), 30 % $CaCO_3$; B – образец A-30(a), 30 % $CaCO_3$; C – образец D-10(a), 10 % $CaCO_3$; D – образец D-30(a), 30 % $CaCO_3$; E – 10 % $CaCO_3$, d=1,61 мкм, S=1,05 мкм; F – 30 % $CaCO_3$, d=1,61 мкм, S=1,05 мкм (разрушенные поверхности образцов протравлялись ксилолом в течение 4 ч при 80 °C; части E и F являются образами разрушенных поверхностей, замороженных жидким азотом)

На основании полученных результатов можно сделать следующие выводы: в процессе смешения в расплаве композиции ПВД/ПНД и частиц $CaCO_3$ ON330 реагирует с NDZв компаундированное связующее вещество, что приводит к формированию слоя покрытия из мягких молекулярных цепочек ON330 на частицах $CaCO_3$ и очевидно увеличивает их межфазную адгезию. В результате данного исследования ударная вязкость по Шарпи с надрезом смесей (60/40) была 62,0 кДж/м^2, что в 2,3 раза выше, чем у неулучшенной композиции ПВД/ПНД, а модуль Юнга – 20/70 МПа, что в 1,07 раза выше, чем у неулучшенной композиции ПВД/ПНД. Произошло улучшение механических характеристик композиций – и возник переход от хрупкого разрушения к нехрупкому благодаря эффекту кристаллизации, вызванному сдвиговой деформацией. С более высокой межфазной адгезией и с более чем 30 % $CaCO_3$ сдвиговая деформация, произведенная усадкой матрицы, могла индуцировать деформацию кристаллизации матрицы, что привело к увеличению кристалличности матрицы и формированию кристаллической решетки из вытянутых цепочек. Межфазная адгезия, размер частиц, распределение их размеров и содержание $CaCO_3$, а также интенсивность охлаждения образцов были ключевыми факторами, определяющими формирование структуры кристаллической решетки из вытянутых цепочек.

Причина высокого молекулярного веса матрицы ПВД/ПНД – в формировании перехода от хрупкого разрушения к нехрупкомус более высоким максимумом ударной вязкости смесей при более низком содержании $CaCO_3$. Этот феномен связан с тем, что деформационно-индуцированные области становят-

ся шире, слои кристалла из вытянутых цепочек толще, а расстояние между частицами, которое формирует кристаллическую решетку из вытянутых цепочек, – больше, с более высоким молекулярным весом матрицы. В то же время равномерность и кристалличность матричных молекулярных цепочек также были ключевыми факторами, влияющими на деформационно-индуцирующую кристаллизацию и определяющими эффективность увеличения жесткости.

Библиография

1. Bucknall C.B., Toughened Plastics: Applied Science, 1977. 359 p.
2. Flexman E. A., Impact behavior of nylon-66 compositions: Ductile-brittle transitions // Polym. Eng. Sci. 1979. P. 564–571.
3. Jang B.Z., Uhlman D.R., Vander Sande J.B. Ductile–brittle transition in polymers // J. Appl. Polym. Sci. 1984. P. 3409–3420.
4. Wu S., Impact fracture mechanisms in polymer blends: Rubber-toughened nylon // J. Polym. Sci / Polym. Phys. Ed. 1983. P. 699–716.
5. Hobbs S.Y., Bopp R.C., Watkins V.H. Toughened nylon resins // Polym. Eng. Sci. 1983. P. 380–389.
6. Wu S., Phase structure and adhesion in polymer blends: A criterion for rubber toughening // Polymer, 1985. P. 1855–1863.
7. Wu S., A generalized criterion for rubber toughening: The critical matrix ligament thickness // J. Appl. Polym. Sci. 1988. P. 549–561.
8. Muratoglu O.K., Argon A.S., Cohen R.E. Toughening mechanism of rubber-modified polyamides // Polymer, 1995. P. 921–930.
9. Bartczak Z., Argon A.S., Cohen R.E., Weinberg M. Toughness mechanism in semi-crystalline polymer blends: I. High-density polyethylene toughened with rubbers // Polymer. 1999. P. 2331–2346.
10. Bartczak Z., Argon A.S., Cohen R.E., Weinberg M. Toughness mechanism in semi-crystalline polymer blends: II. High-density polyethylene toughened with calcium carbonate filler particles // Polymer. 1999. P. 2347–2365.
11. Bartczak Z., Argon A.S., Cohen R.E., Weinberg M. The morphology and orientation of polyethylene in films of sub-micron thickness crystallized in contact with calcite and rubber substrates // Polymer. 1999. P. 2367–2380.
12. Kurauchi T., Ohta T., Energy absorption in blends of polycarbonate with ABS and SAN // J. Mater. Sci. 1984. P. 1669–1709.
13. Koo K.K., Inoue T., Miyasaka K., Toughened plastics consisting of brittle particles and ductile matrix // Polym. Eng. Sci. 1985. P. 741–746.
14. Angola J., Fujita Y., Sakai T., Inoue T. Compatibilizer-aided toughening in polymer blends consisting of brittle polymer particles dispersed in a ductile polymer matrix // J. Polym. Sci., (Part B) / Polym Phys. 1988. P. 807–816.
15. Fu Q., Wang G., Polyethylene toughened by rigid inorganic particles // Polym. Eng. Sci. 1992. P. 94–97.
16. Zhang Y., Pan E., High density polyethylene foams. II. Elastic modulus // J. Appl. Polym. Sci. 2003. P. 2120–2129.
17. Galeskl A., Piorkowska E., Koenczoel L., Baer E., Acoustic emission during crystallization of polymers // J. Polym. Sci. (Part B) / Polym Phys. 1990. P 1171.
18. Zhang Y., Chen R., Jie jing gao ju wu de bo li hua zhuan bian wen du yu jie jing can shu de guan xi // J. Polym. Mater. Sci. Eng. 1992. P. 94.
19. Zhang Y., Xing H., Chen R., Bo li xian wei zeng qiang gao mi du ju yi xi ji ti jie jing xing tai yan jiu // J. Polym. Mater. Sci. Eng. 1992. P. 95.
20. Zhang Y., Cheng R., Zhang S., Fang lun xian wei xi shi xing wei de yan jiu // Acta Mater. Compos. Sinica, 2014. P. 9–12.
21. Zhang Y., Chen R., Hui Z. Effects of the interfacial stress-induced crystallization on the matrix crystalline morphology and the mechanical properties of glass fiber-reinforced high density polyethylene composites // J. Adhes. Sci. Technol. 2000. P. 1405–1421.

УДК 541.6

ФОТОСТАБИЛИЗАЦИЯ ПБТФ СМЕСЯМИ ЖЕЛЕЗА

Паштова Л.Р., Хашхожева Р.Р., *Барокова Е.Б., Алакаева З.Т.

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

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

Разработаны полимерные материалы на основе полибутилентерефталата и соединений железа, устойчивые к действию УФ-света. В ходе проделанных исследований обнаружено, что введение в полимер соединений железа приводит к улучшению основных физико-химических характеристик полибутилентерефталата.

Ключевые слова: фотостабилизация, фотодеструкция, полибутилентерефталат, оксиды железа.

PHOTOSTABILIZATION OF PBT BY THE MIXTURES OF IRON

Pashtova L.R., Khashkhozheva R.R., Barokova E.B., Alakaeva Z.T.

Kabardino-Balkarian State University

It is worked out the polymeric materials on the basis of polybutylenterphthalate and combinations of iron stable to the action of ultraviolet light. During the executed research it is found out that imposition of combinations of iron in to polymer leads to improvement of the main physicochemical characteristics of polybutylenterphthalate.

Keywords: photostabilization, photobreak-down, polybutylenterphthalate, oxides of iron.

Добавка любого поглощающего вещества снижает интенсивность света, действующего на полимер. Если добавка и в основном, и в возбуждённом состояниях химически инертна, то в её присутствии скорость фотохимического превращения полимера станет меньше. Этот эффект снижения скорости за счёт ослабления света добавкой называют эффектом экранирования. Процесс деструкции протекает, таким образом, только в тонком поверхностном слое.

Порошкообразные металлы очень хорошо отражают ультрафиолетовый свет. В то же время порошок металла в полимерной матрице может действовать как набор случайным образом расположенных зеркал, что приводит к многократному отражению света, проходящего через полимер. Очевидно, наблюдаемый эффект будет сильно зависеть от концентрации порошка, размеров частиц и природы металла [1, 2].

Соединения железа – оксид – железа (III) Fe_2O_3 и Fe/FeO – широко применяют в промышленности полимерных материалов [3, 4]. Они являются хорошими ингибиторами термоокислительной деструкции и модификаторами для полиолефинов. Однако в литературе отсутствуют данные о том, как влияют соединения Fe_2O_3 и Fe/FeO на фотоокисление полимеров. В связи с этим в данной работе предпринята попытка изучить изменение физико-химических свойств полибутилентерефталата (ПБТФ), стабилизированного данными неорганическими соединениями при фотоокислительной деструкции. Окислы железа в ПБТФ вводили совместным экструдированием соответствующих композитов. При этом содержание оксидов железа варьировали в интервале 0,05÷0,5 масс. %. Уровень деструкции, в пределах которой ПБТФ и композиции на его основе сохраняют свои физико-химические свойства, определяли реологическим методом по изменениям значений ПТР [5]. В частности, если значение ПТР исходного образца изменяется на 15–20 % в процессе фотостарения, то это означает, что происходит либо структурирование (уменьшение на 15 %), либо деструкция (увеличение на 15 %). На рис. 1, 2 представлены зависимости показателя текучести расплава композиций от времени УФ-старения с содержанием вышеуказанных добавок.

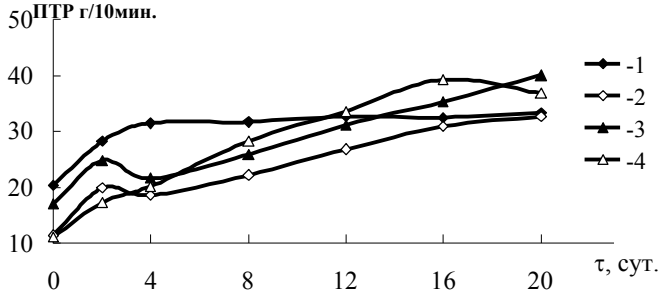


Рис. 1. Изменение ПТР образцов ПБТФ+Fe_2O_3 при облучении: 1–0 %; 2–0,05 %; 3–0,1 %; 4–0,5 %

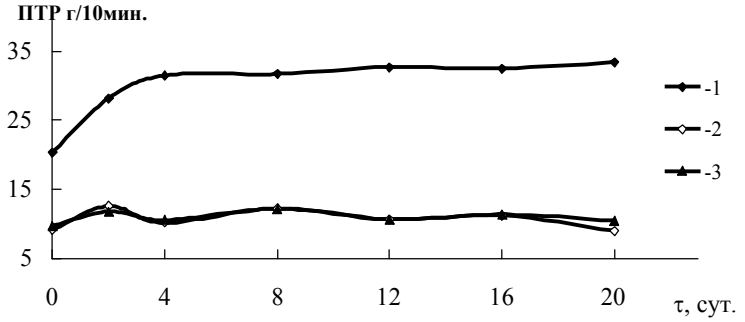


Рис. 2. Зависимость ПТР композиций ПБТФ+Fe/FeO от времени облучения:
1–0 %; 2–0,05 % Fe/FeO; 3–0,1 % Fe/FeO

Из рисунков видно, что по сравнению с исходным промышленным ПБТФ композиции с содержанием 0,05 % Fe_2O_3, 0,05–0,1 % Fe/FeO показали высокую стойкость к фотоокислительной деструкции в течение всего времени экспонирования. Композиции с содержанием 0,1–0,5 % Fe_2O_3 выдерживают влияние УФ-света в течение первых 12 суток. Вероятно, это связано с тем, что активность неорганических добавок определяется их полупроводниковыми свойствами [6].

Физические свойства полимера в значительной степени определяются его молекулярной массой. В процессе окисления молекулярная масса может как убывать, так и возрастать в зависимости от того, какие процессы (деструкция или сшивание макромолекул) преобладают в условиях реакции. Зная значение ПТР, можно определить молекулярную массу ПБТФ и композиций на его основе [7]. Изменения среднемассовой молекулярной массы в процессе УФ-старения представлены в табл. 1.

Таблица 1

Изменение среднемассовой молекулярной массы $\overline{M}_w$
в процессе фотоокислительной деструкции в течение 20 суток

№ п/п	Состав композиций	$\overline{M}_w * 10^3$						
		Время облучения τ, сут.						
		0	2	4	8	12	16	20
1	ПБТФ (В-305)	45,6	39,5	37,4	37,3	36,8	36,8	36,4
2	ПБТФ (В-305)+0,05 % Fe_2O_3	57,1	39,3	47,5	44,0	40,4	37,8	36,8
3	ПБТФ (В-305)+0,1 % Fe_2O_3	49,1	41,9	44,4	41,1	37,6	35,4	33,1
4	ПБТФ (В-305)+0,5 % Fe_2O_3	57,6	48,8	45,9	39,4	36,3	33,5	34,6
5	ПБТФ (В-305)+0,05 % Fe/FeO	61,6	53,2	59,5	55,6	58,4	57,5	62,0
6	ПБТФ (В-305)+0,1 % Fe/FeO	60,3	55,9	58,6	55,7	58,4	57,1	58,8

Следует отметить, что практика диктует необходимость учитывать разрывное напряжение, с которым неразрывно связана возможность применения полимерных материалов во многих конструкциях. Молекулярная масса оказывает огромное влияние на деформационно-прочностные свойства. Снижение молекулярного веса полимеров приводит к резкому изменению механических свойств – повышению хрупкости и понижению деформации [8]. При испытаниях плоских образцов на растяжение определяются прочность (σ_p) и модуль упругости (Е).

В связи с этим на основании результатов исследований построена временная зависимость прочности полимера. На рис. 3 и 4 показана зависимость разрывного напряжения σ_p от времени облучения УФ-светом композиций на основе ПБТФ, содержащих ряд вышеперечисленных добавок в разных концентрациях. Здесь для указанных неорганических стабилизаторов наблюдается зависимость σ_p от времени облучения и состава композиций.

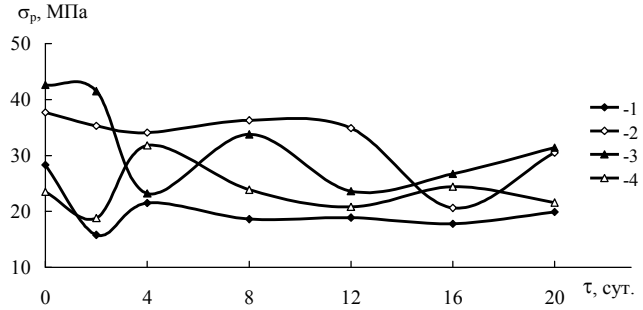


Рис. 3. Зависимость разрывного напряжения от времени облучения образцов с содержанием оксида железа (III): 1–0 %; 2–0,05 %; 3–0,1 %; 4–0,5 %

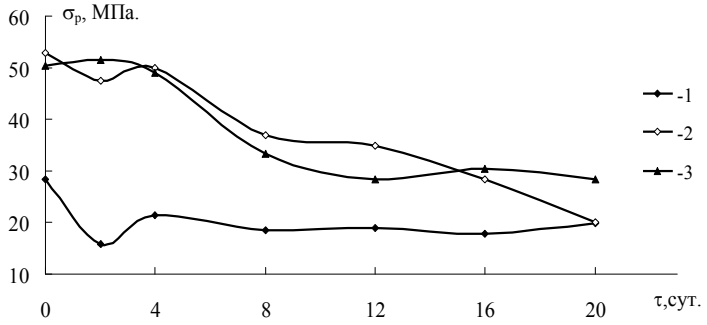


Рис. 4. Зависимость разрывного напряжения (σ_p) композиций ПБТФ+Fe/FeO от времени экспонирования: 1–0 %; 2–0,05 % Fe/FeO; 3–0,1 % Fe/FeO

Действие УФ-света приводит к уменьшению прочности, в несколько меньшей степени влияя на деформационные свойства (табл. 2). При этом действие УФ-света часто носит критический характер. До определённого момента прочность не изменяется (у ряда композиций даже возрастает благодаря эффекту сшивания), затем происходит резкое падение прочности. В то же время действие каждого из указанных стабилизаторов различно по своей эффективности. Так, введение в ПБТФ оксида железа (III) в различных концентрациях приводит к увеличению разрывного напряжения образцов. Однако в результате фотостарения разрывное напряжение композиции ПБТФ + 0,05 % Fe_2O_3 остаётся практически неизменным в течение 12 суток, затем происходит резкое снижение прочности. В случае образцов, содержащих Fe_2O_3 в количестве 0,1% (по массе), наблюдается несколько другая картина. Здесь начальная прочность композиции выше прочности исходного ПБТФ практически на 50 %. Уже после 4 суток облучения УФ-светом видно снижение данного показателя, затем прочность образца повышается и с течением времени остаётся практически неизменной.

Таблица 2

Зависимость модуля упругости композиций на основе ПБТФ с содержанием неорганических стабилизаторов от времени облучения

№ п/п	Состав композиций	E, ГПа						
		Время облучения τ, сут.						
		0	2	4	8	12	16	20
1	ПБТФ (В-305)	0,6	0,7	0,9	0,9	0,7	1,0	0,9
2	ПБТФ (В-305)+0,05 % Fe_2O_3	0,9	0,7	0,8	0,7	0,9	1,4	0,9
3	ПБТФ (В-305)+0,1 % Fe_2O_3	0,7	0,7	1,1	0,8	1,2	1,3	0,9
4	ПБТФ (В-305)+0,5 % Fe_2O_3	0,8	0,8	0,7	1,0	1,0	1,1	1,1
5	ПБТФ (В-305)+0,05 % Fe/FeO	0,3	0,4	0,4	0,9	0,9	0,7	1,0
6	ПБТФ (В-305)+0,1 % Fe/FeO	0,4	0,4	0,6	0,8	1,0	0,8	0,8

Представляется интересным фотостабилизирующее действие, которое оказывает высокодисперсная смесь Fe/FeO на ПБТФ. Результаты изменения значений разрывного напряжения облучённых и необлучённых композиций в процессе экспонирования представлены на рис. 4. Образцы, содержащие высокодисперсную смесь Fe/FeO, выдерживают действие УФ-света в течение первых 8 суток старения, после чего разрывное напряжение падает.

Рассмотрим либо расхождение, либо соответствие результатов по определению изменения разрывного напряжения с модулем упругости. Изменения модуля упругости в процессе фотоокислительной деструкции представлены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, изменение модуля упругости образцов на основе ПБТФ, содержащих неорганические фотостабилизаторы, происходит неравномерно: практически у всех композиций наблюдается экстремальное увеличение модуля упругости после 4–8 суток облучения. Такое изменение значений модуля упругости образцов можно объяснить тем, что в процессе фотостарения в первые сутки (4–8 сут.), очевидно, происходит некоторая организация макромолекул [9, 10] благодаря облучению и наличию неорганических добавок. В результате этого материал становится более жестким, монолитным. Дальнейшее облучение образцов приводит к появлению на поверхности материала различных дефектов – инициаторов разрушения. Последнее обстоятельство, в свою очередь, оказывает отрицательное воздействие на механические свойства образца, т.е. приводит к снижению модуля упругости.

Таким образом, из приведённых выше исследований следует, что использованные в данной работе для стабилизации ПБТФ неорганические добавки (Fe_2O_3, Fe/FeO) увеличивают период индукции фотоокислительной деструкции ПБТФ по сравнению с промышленным образцом. Это позволяет замедлить процессы деструкции, протекающие в матрице ПБТФ, в результате которых и увеличиваются ресурсы материала.

Библиография

1. Рэнби Б., Рабек Я. Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров. М.: Мир, 1978. 675с.

2. Шляпинтох В.Я. Фотохимические превращения и стабилизация полимеров. М.: Химия, 1979. 344 с.

3. Hare Clive H. Photolitically induced degradation – effects of pigments // J. Prot. Coat. and Lining-2000. V. 17, № 4. P. 54, 56–60, 62–64.

4. Tullo A.H. Plastics. Additives steady evolution // Chem. and Eng. News. 2000. V. 78, № 49. P. 21–22, 25–28, 30–31.

5. Калинчев Э.Л., Саковцева М.Б. Свойства и переработка термопластов. Л.: Химия, 1983. 288 с.

6. Качан А.А., Червяцова Л.Л. О влиянии окиси железа на термодеструкцию полиэтилентерефталата // Новые проблемы химии высокомолекулярных соединений. Киев: Наукова думка, 1975. С. 129.

7. Вырский Ю.П., Просвиркина В.Ф., Лапшин В.В., Самохвалов А.В., Файдель Г.И. Методы определения молекулярной массы и молекулярно-массового распределения полиэтилен- и полибутилентерефталата // Пласт. массы. 1980. Т. 5. С. 46–48.

8. Аскадский А.А. Деформация полимеров. М.: Химия, 1973. 448 с.

9. Милагин М.Ф., Шишкин Н.И. Упругость и прочность неориентированных частично-кристаллических полимеров // Механика полимеров. 1975. № 6. С. 963–968.

10. Микитаев А.К., Козлов Г.В. Модуль упругости полимеров в условиях ударного нагружения // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28, № 1. С. 4.

УДК 541.183.2.678

МЕХАНИЗМЫ ТРАНСФОРМАЦИИ МАКРОДИНАМИЧЕСКИХ ТЕРМИЧЕСКИХ ЭФФЕКТОВ В ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТАХ

Алтуева А.М., *Машуков Н.И.

Кабардино-Балкарский государственный университет им Х.М. Бербекова

***mashukov@mail.ru**

В работе на примере эволюции термических свойств термопластичных нанокомпозитов рассматриваются особенности взаимодействия матричного термопласта и наночастиц металлов как многофакторное взаимовлияние компонентов гетерофазной системы. Показано, что макродинамические термические эффекты в термопластичных нанокомпозитах формируются в результате внутриматричных взаимозависимых трансформаций компонентов гетерогенной системы.

Ключевые слова: трансформация, механизмы, термопласт, ультрадисперсные (нано)частицы металлов, гетерофазная система, термические свойства, нецепная стабилизация.

TRANSFORMATION MECHANISMS OF MACRODYNAMIC THERMAL EFFECTS IN POLYMER NANOCOMPOSITES

Altueva A.M., N.I. Mashukov

Kabardino-Balkarian State University

The study is based on the example of thermal properties evolution and investigates the interaction features between matrix thermoplastic and nanoparticles of metals as a multifactor mutual influence of components of heterophase systems. It is shown that macrodynamics thermal effects are formed by intra matrix interdependent transformations as components of the heterogeneous system.

Keywords: transformation mechanisms, macrodynamic thermal effects, thermoplastic, ultradisperse (nano-)particles of metals, heterophase system, thermal properties, non-chain stabilization.

Успехи в области нанотехнологии и создания наноматериалов в настоящее время в значительной степени определяют прогресс различных отраслей экономики развитых стран. Это подтверждается опережающим ростом инвестиций в эту отрасль и массивом научно-прикладных работ, посвященных нанотехнологии [1]. Аналогичные тенденции наблюдаются и в сфере разработки технологии и создания полимерных нанокомпозитов [2]. Все это способствует расширению круга ученых и разработчиков, занятых решением вопросов создания полимерных нанокомпозитов с новыми и/или улучшенными физико-химическими свойствами. Вместе с тем критический анализ научно-прикладных работ, посвященных полимерной нанотехнологии и наноматериалам, показывает рост числа работ с недостаточной доказательной базой. Наблюдаемые тенденции в определенной мере можно отнести к издержкам форсированного развития нанотехнологии. Связано это с тем, что многие аспекты нанотехнологии рассматриваются и интерпретируются без необходимого и достаточного анализа причинно-следственных связей, которые являются важнейшим элементом реализации нанотехнологии. В научной продукции [3, 4] нередко преобладает представление о том, что основной эффект проявления нанотехнологии при создании полимерных нанокомпозитов связан с наличием ингредиента с наноразмерными частицами (часто без указания признаков дисперсности), обеспечивающего при совмещении с полимером более высокий уровень контактной поверхности по сравнению с классическими микро- и макродобавками. Очевидно, что такая интерпретация признаков нанотехнологии, по сути верная, серьезно упрощает и ограничивает многогранность аспектов нанотехнологии. Между тем природа взаимодействия в системе «полиолефин + наночастица» сложна и многофакторна [5]. Формирование новых и/или несоразмерное, в соответствии с устоявшимися теориями, концепциями и моделями, изменение исходных свойств часто происходит в квазидинамическом режиме в результате значительных внутриматричных трансформаций отдельных компонентов (фаз) и их взаимовлияния как элементов гетерогенной системы в целом [5].

В научно-прикладных работах, посвященных термическим свойствам полиолефиновых нанокомпозитов, нередко основное внимание уделяется стабилизации (пассивации) наночастиц полиолефинами, что само по себе очень важно, а обратная проблема – стабилизация термопластов (кстати, обязательная

стадия технологии производства) наночастицами – не пользуется должным вниманием [6, 7], хотя это вопросы супрамолекулярной химии – важного раздела науки о нанотехнологии [8].

Вышеприведенные доводы, очевидно, требуют более детального анализа в формате причинно-следственной связи многообразия трансформаций компонентов (фаз) и их взаимовлияния, определяющих собственно нанотехнологию в полимерных нанокомпозитах. В этом отношении удобной и информативной моделью может служить нецепная стабилизация полимеров, впервые сформулированная – профессором Гладышевым Г.П. [9]. Основная идея нецепной стабилизации полимеров заключается в превентивной дезактивации инициаторов (O_2, агрессивные газы, жидкости и др.), реагентов и продуктов (примесные металлы, радикалы и др.) деструктивных процессов по схеме:

$$A + Z \rightarrow \text{инертные продукты},$$

где A – реагенты, участвующие в деструктивных процессах, Z – акцептор A и модификатор структуры.

В качестве дезактиватора эффективны ультрадисперсные частицы (УДЧ) нульвалентных переходных металлов и их низших оксидов, получаемые по несложной технологии (например из оксалата железа II-ОЖ):

$$Fe_2C_2O_4 \xrightarrow{T;\ P;\ среда} Fe + FeO + CO + CO_2.$$

УДЧ-Fe/FeO (Z) являются высокоактивным акцептором основного инициатора и реагента термоокислительной деструкции – O_2, образующим инертные продукты:

$$(Fe;\ FeO) + O_2 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow Fe_2O_3.$$

Средний размер частиц УДЧ основной фракции смеси Fe/FeO составляет 80–120 нм [9]. Анализ связи между УДЧ, кластерами металлов и наночастицами (рис. 1, 2) [6, 10] показывает, что оптимальными, с точки зрения нанотехнологии, являются частицы переходной области от кластерных соединений металлов к коллоидным металлам (~100 нм).

Рис. 1. Классификация дисперсных материалов по размерам дисперсной фазы

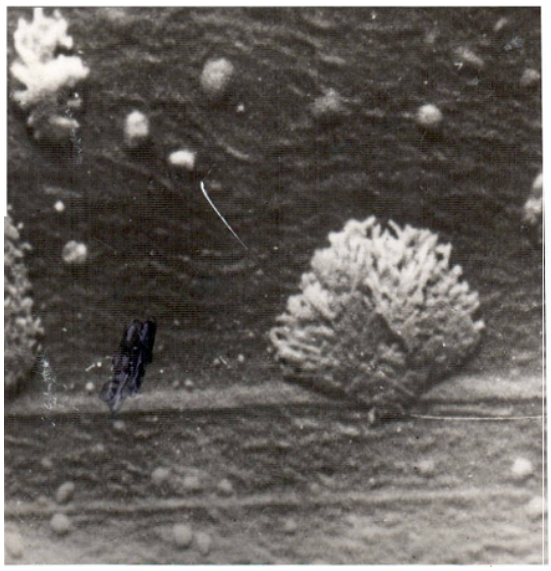


Рис. 2. Сканирующая электронная микрофотография распределения наночастиц Z в полиолефиновом нанокомпозите

В этом размерном диапазоне УДЧ (Z) проявляют с достаточно большим релаксационным периодом (от 20–30 с до ~100 ч) специфические свойства: неравновесность кристаллической структуры (много дефектов), высокие хемосорбцию (активное акцептирование O_2), удельную поверхность (до 100 $м^2/мг$) и др. (табл. 1, рис. 2). Например, введение свежеприготовленных наночастиц Z в матричный полиолефин (ПЭВП) кардинально изменяет весь набор физико-химических свойств, в том числе и термические (табл. 2).

Таблица 1

Режимы термического разложения ОЖ и физико-химические свойства смеси Fe/FeO (Z)

№ п/п	Режим разложения FeC_2O_4. В числителе – температура, °С; в знаменателе – время, час	Насып-ная плотность $d_н$, $г/см^3$	Удельная поверхность $S_{уд}$, $м^2/г$ [1)]	Средний диаметр частиц Dc, нм [2)]	Скорость окисления Z [6)], $моль(O_2)\times$ $\times г(Z)сек^{-1}$ [3)]	Соотношение Fe/FeO в смеси вес. части [4)]	Акцепторная емкость Fe/FeO($V_{Z)}$, $моль(O_2)/г(Z)$ [5)]
1	300/10	4,9	64	80-115	$3{,}1\times10^{-8}$	0,46/0,56	0,014
2	350/5	4,6	57	-“-	$1{,}2\times10^{-8}$	0,41/0,69	0,013
3	380/5	4,5	63	-“-	$2{,}0\times10^{-8}$	0,40/0,60	0,013
4	420/5	4,9	64	-“-	$3{,}1\times10^{-8}$	0,38/0,62	0,012
5	450/5	4,8	69	-“-	$2{,}8\times10^{-8}$	0,35/0,65	0,011
6	500/5	4,3	60	-“-	$1{,}1\times10^{-8}$	0,30/0,70	0,010
7	200/2 350/2 460/1	5,5	78	-“-	$\sim10^{-7}$	0,50/0,50	0,015
8	Подъем *T* до 450 °С со скоростью 2–4 °С/мин	5,4	78	-“-	$\sim10^{-7}$	0,48/0,52	0,015

Примечания: 1) удельная поверхность $S_{уд}$ определялась методом БЭТ; 2) средний диаметр частиц D_C определялся рентгенографическим методом; 3) Z = УДЧ Fe/FeO; скорость окисления Z W_{Z+O_2} определялась в жидких углеводородах; 4) состав смеси Fe/FeO в образцах со звездочкой контролировался мессбауэровской спектроскопией (коэффициент корреляции 0,78); 5) акцепторная емкость V_Z рассчитывалась по уравнениям реакции $2Fe + 3O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3$; $4FeO + O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3$; 6) средний размер частиц Z 80–120 нм [10].

Эффективность такого способа стабилизации демонстрируют данные табл. 2. В частности, наблюдается повышение термостойкости, энергии активации термоокислительной деструкции и термостабильности у нанокомпозитов ПЭ +Z по сравнению с исходным ПЭ.

Таблица 2

Термические свойства нанокомпозитов ПЭВП + Z в различных средах

№ п/п	Состав композиции	Температура потери веса, °С				$E_{ТОД}$, кДж/моль	$S_τ$, мин
		аргон	воздух				
		2 %	2 %	5 %	10 %		
1	ПЭ нестаб.	434	280	320	360	44,2	28,8
2	ПЭ ГОСТ	446	310	340	380	55,4	34,8
3	ПЭ + 0,01 % Z	438	300	320	374	42,7	34,0
4	ПЭ + 0,05 % Z	450	360	380	400	95,6	45,6
5	ПЭ + 0,1 % Z	440	310	370	384	61,0	34,8
6	ПЭ + 0,5 % Z	440	320	360	380	67,3	38,0
7	ПЭ + 1,0 % Z	448	332	370	390	71,7	40,4

Примечание: скорость подъема температуры 5 ^{0}С/мин; $E_{ТОД}$ – энергия активации термоокислительной деструкции; $S_τ$ – период термостабильности расплава – интервал между температурой плавления и началом деструкции.

Влияние Z на термические свойства термопластов эффективно в силу своей превентивности и универсальности из-за общности механизма стабилизации для разных классов термопластов (см. табл. 3, 4) [11].

Таблица 3

Термостойкость композиций блочного полистирола марки ПСС + Z

№ п/п	Состав композиции	Температура потери веса		
		2 %	5 %	10 %
1	ПСС (ТУ 6-05-1871-79)	276	306	330
2	ПСС + 0,1 %Z	296	330	340
3	ПСС + 0,5 %Z	308	336	350
4	ПСС + 1,0 %Z	294	318	340

Таблица 4

Некоторые свойства композиций полипропилен + Z

№ пп	Композиция	ПТР, г/(10 мин)	A_p, кДж/м^2
1	ПП исходный	12,0	2,4
2	ПП + 0,025 %Z	12,6	2,3
3	ПП + 0,05 %Z	13,1	2,5
4	ПП + 0,10 %Z	7,9	4,4
5	ПП + 0,15 %Z	9,0	4,0
6	ПП + 0,25 %Z	11,7	3,1
7	ПП + 0,50 %Z	12,2	2,4

Примечание: ударная вязкость A_p определена на образцах с надрезом по методике Шарпи.

С точки зрения реализации нанотехнологии при стабилизации термопластов важным является механизм формирования макродинамического эффекта – резко повышенных термических свойств для нанокомпозитов. В связи с этим представляется, что наблюдаемые эффекты являются следствием, в основном, трансформаций, происходящих в матрицах компонентов и всей гетерогенной системы в результате их взаимовлияния.

На начальном этапе формирования наночастиц Z (Fe/FeO) важно определить условия проведения термодиссоциации ОЖ (FeC_2O_4) как твердофазной топохимической реакции, осложненной диффузионными процессами:

$$FeC_2O_4 \xrightarrow[II]{I} \begin{cases} Fe + 2CO_2 \\ Fe + CO + CO_2. \end{cases}$$

Термодинамические расчёты стандартного потенциала Гиббса (G_T^o) для двух конкурирующих направлений терморапада ОЖ показали, что при температурах, близких к 300 ^oC, происходит смена направлений I и II: при $t \le 300\ ^oC$ преобладает тип I, при $t > 300\ ^oC$ – тип II. Направление I предпочтительно из-за повышенных значений V_Z (см. табл. 1), меньшей вероятности агрегирования частиц Z, понижения диффузионных ограничений и перевода реакции в кинетический режим. Проблема решается проведением терморапада ОЖ в условиях чередования среды: инертный газ/вакуум [12].

Однако больший интерес представляет вклад наночастиц Z в формирование макродинамических термических эффектов в полимерных нанокомпозитах. Важно отметить, что природа таких эффектов в аморфных и кристаллизующихся термопластах одинакова, хотя кристаллизующиеся, как двухфазные системы, имеют больший потенциал для реализации всего разнообразия взаимовлияния компонентов.

Основные этапы реализации термических макродинамических эффектов в термопластах лучше всего иллюстрируются на примере ПЭВП + Z.

Основные факторы взаимовлияния Z и ПЭВП

Трансформации Z

1. В процессе совмещения ПЭВП и Z из расплава экструзией, литьем под давлением или др. методом в результате ориентационной вытяжки и развития значительных сдвиговых деформаций происходит сегрегация частиц Z, повышаются одновременно $S_{УД}$, V_Z и контактная межфазная поверхность в гетерогенной системе ПЭВП + Z (см. табл. 1).

2. Увеличение $S_{УД}$ сопровождается перераспределением в соотношениях поверхностных $N_П$ и внутренних $N_В$ атомов частиц Z в сторону увеличения $N_П/N_В$ (рис. 1). Можно принять в первом приближении (через усредненные размеры частиц Z), что $S_{УД} \sim N_П/N_В$.

3. Возрастание $N_П/N_В$ увеличивает плотность микродеформации как следствие развития дефектов кристаллической решётки частиц Z в местах разрыва связей Fe-O~ в ОЖ).

4. В местах локализации микродеформации на свободных поверхностных и приповерхностных слоях наночастиц формируются активные центры для стока дефектов: точечных (преимущественно вакансии – дефектов Шоттке) и линейных дислокаций [13], обусловленных природой разрыва связей Fe – O в ОЖ.

5. Активные центры стока дефектов, в основном, и определяют химический потенциал: скорость окисления и акцепторную емкость (см. табл. 1) в местах локализации основного процесса нецепной стабилизации:

$$Me\ (MeO) \xrightarrow{O_2} Me_mO_n.$$

6. В свою очередь, Me_mO_n, при определенных условиях, регенерируется по реакции:

$$Me_mO_n \xrightarrow{Red} Me/MeO + RedO_{n-1}$$

за счет потенциала матрицы полимера (карбонильные группы, лабильные атомы водорода и др.). Регенерация (восстановление) окисленных форм частиц Z увеличивает ресурс жизни полимерных нанокомпозитов в 1,5–2 раза [7].

7. Эффект регенерации значительно усиливается при обработке частиц Z носителем-восстановителем, аппретированным жидкими водорододонорными углеводородами.

8. Известно [9], что ресурс жизни τ полимера, стабилизированного по нецепному механизму, соответствует:

$$\tau \sim 1/D_{O_2},$$

где D_{O_2} – коэффициент диффузии кислорода в полимер.

Показано [14], что в результате воздействия частиц Z на структуру ПЭВП D_{O_2} многократно (в 6–8 раз) понижается (об этом будет сказано ниже), что влечет значительное повышение τ.

9. Важным аспектом свойств нанокомпозитов ПЭВП + Z является дезактивация вредных примесных металлов переменной валентности частицами Z [15].

10. Значительно улучшается термическая предыстория ПЭВП за счет связывания растворенного в полимере кислорода, который адсорбируется контактными с внешней средой поверхностями при синтезе и переработке по реакции: $Z + O_2 \rightarrow ZO_2$.

Вышеприведенный анализ трансформаций Z, происходящих в нанокомпозитах ПЭВП+Z, соответствует утверждению: «для наноматериалов не существует инертной среды» [16].

Влияние наночастиц Z на физико-механические свойства матричного полимера многогранно, и его можно характеризовать как радикальное. В работах [7, 8, 11] показано, что Z в определенной степени является универсальным многофакторным модификатором-стабилизатором различных классов полимеризационных и поликонденсационных термопластов (табл. 4–6). Данные таблиц наглядно демонстрируют многократное изменение ряда физико-химических свойств (реологических – ПТР, деформационно-прочностных A_P, σ_P, σ_P/σ_T; диффузионных τ_{50}, P_{N_2} и др.) в полимерных нанокомпозитах.

Таблица 5

Некоторые физико-химические свойства нанокомпозитов ПЭВП + Z

№ п/п	Композиция	ПТР, г/(10 мин)	A_P, кДж/м^2 [1)]	$\sigma_p/\sigma_т$ при 100 °С [5)]	τ_{50}, [3)] час	$P_{N_2} \cdot 10^{-17}$, (моль·м/м^2·с·Па) [4)]
1	ПЭ исходный	2,4	12,0	–	–	–
2	ПЭ (ГОСТ 16338-85)	2,6	19,4	0,6	10	2,70
3	ПЭ + 0,01 % Z	2,5	17,3	0,6	36	-
4	ПЭ + 0,05 % Z	0,7	37,4	1,2	250	0,16
5	ПЭ + 0,10 % Z	2,3	12,0	0,7	38	–
6	ПЭ + 0,50 % Z	2,9	13,0	0,6	–	–
7	ПЭ + 1,00 % Z	3,0	19,5	0,6	39	1,7

Примечания: 1) ударная вязкость A_p измерена на образцах с надрезом; 2) σ_P и σ_T – напряжение разрушения и текучести соответственно; 3) τ_{50} – стойкость к растрескиванию под постоянным внутренним напряжением; 4) проницаемость азота в ПЭВП; 5) σ_P/σ_T – показатель прочности аморфной фазы, измерена при 110 °С.

Таблица 6

Деформационно-прочностные свойства нанокомпозитов ПСС + Z

№ п/п	Состав композиции	A_P, кДж/м^2	σ_p, кгс/см$_2$
1	ПСС	16,1	320
2	ПСС + 0,05 % Z	17,3	332
3	ПСС + 0,1 % Z	21,7	397
4	ПСС + 0,5 % Z	23,6	477
5	ПСС + 2,0 % Z	18,8	421

Трансформации ПЭВП

Рассмотрим взаимовлияние компонентов на примере нанокомпозитов ПЭВП + Z, где в силу двухфазности ПЭВП эффекты взаимовлияния более выражены и многообразны.

1. На стадии формирования композита ПЭВП + Z из расплава экструзией ориентационная вытяжка, интенсифицируемая высокой элонгацией (этому способствует повышение вязкости расплава $\acute{\eta} \sim 1/\text{ПТР}$, см. табл. 5, образец № 4), формирует гомогенную систему и повышенный уровень сегрегации частиц Z. При этом значительно меняются и условия кристаллизации ПЭВП + Z.

2. Кристаллизация нанокомпозитов ПЭВП + Z из расплава происходит в условиях избытка центров кристаллизации за счет частиц Z. При этом происходит резкое увеличение межфазной контактной поверхности и поверхностной энергии в гетерофазной системе ПЭВП + Z.

3. Увеличение контактной поверхности и поверхностной энергии препятствует формированию сферолитных надмолекулярных структур и способствует процессу вытеснения частиц Z с узлами зацеплений из формирующихся кристаллитов в аморфную область. Происходит формирование уменьшенных (с 1200 Å до 500–600 Å) и усредненных кристаллитов, что всегда положительно сказывается на механических, диффузионных и термических свойствах [2].

4. Вытеснение частиц Z в аморфную фазу влечет их дальнейшую сегрегацию, увеличение контактной поверхности и энергии, которые интенсифицируют формирование флуктуационной сетки молекулярных зацеплений за счет ван-дер-ваальсовых и/или суперферромагнитных сил Z [7].

5. В процессе кристаллизации узлы зацеплений концентрируются вокруг кристаллитов и способствуют повышению числа проходных цепей, уплотнению межфазных областей и межкристаллитных аморфных прослоек. Эти факторы способствуют улучшению термической предыстории и упрочнению каркаса (более рыхлых аморфных областей), скрепляющего кристаллиты, что демонстрирует повышение σ_P/σ_T (табл. 5).

6. Уплотнение межфазных областей и межкристаллитных аморфных прослоек создает дополнительные барьеры для диффузии кислорода и др. агрессивных агентов, что, бесспорно, улучшает термические свойства.

7. Кроме того, реализация реакции регенерации $Fe_2O_3 \xrightarrow{\text{Red}} Fe/FeO$ за счет потенциала матричного ПЭВП значительно повышает коэрцитивную силу частиц Z за счет преобладания суперферромагнитных сил регенерированных частиц Z, что также способствует уплотнению флуктуационной сетки зацеплений и упрочнению матрицы.

8. Частицы Z и продукты их конверсии выступают в роли барьера, препятствуя росту и распространению микротрещин в матрице полимера. Очевидно, это связано с повышением плотности дислокации $\rho \sim A_P$ (табл. 5) и уменьшением их количества. При значениях ρ, близких к критическим, возрастает сопротивление деформированию и повышается вклад пластической составляющей в общий механизм разрушения [17].

9. По аналогии с металлами и низкомолекулярными минеральными кристаллами [13, 17] частицы Z с узлами зацеплений из-за повышенного концентрирования вокруг кристаллитов способны исключить практически транскристаллитную составляющую механизма хрупкого разрушения и перевести его в режим интеркристаллитного – т.е. вязкого разрушения.

10. Важнейшим макроэффектом взаимовлияния ПЭВП и частиц Z является «встречная взаимостабилизация», когда Z надежно защищает ПЭВП от термоокислительной деструкции, а ПЭВП, в свою очередь, пассивирует Z от преждевременного окисления кислородом воздуха с потерей уникальных свойств.

В настоящей работе сделана попытка показать на частном примере, что создание полимерных нанокомпозитов на основе полиолефинов и дисперсных наночастиц происходит в результате сложного и многофакторного взаимовлияния компонентов гетерофазной системы. Анализ вышеприведенных факторов позволяет сделать вывод о том, что для реализации основных элементов нанотехнологии при разработке полимерных нанокомпозитов важно:

1. Чтобы основной объект – полимер – обладал необходимым набором морфологических (конфигурационных, конформационных, топологических и др.) структур, способных трансформироваться.

2. Наличие термодинамически неравновесного («возмущающего») нанообъекта с широким набором релаксаторов, растянутых во времени.

3. Многофакторное взаимовлияние двух объектов, обуславливающее в динамике появление новых и/или многократное направленное изменение проблемных эксплуатационных свойств.

Библиография

1. Уорден К. Новые интеллектуальные материалы и конструкции. Свойства и применение / пер. под ред. С.Л. Баженова. М.: Техносфера, 2006. 224 с.

2. Микитаев А.К., Козлов Г.В., Заиков Г.Е. Полимерные нанокомпозиты. Многообразие структур. М.: Наука, 2009. 278 с.

3. Нанотехнологии / под ред. Ю.Д. Третьякова. – 2-е изд. М.: Физматлит, 2010. 366 с.

4. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит, 2007. 416 с.

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

6. Губин С.П. Химия кластеров. М.: Наука, 1987. 246 с.

7. Машуков Н.И., Гладышев Г.П., Козлов Г.В. Структура и свойства полиэтилена высокой плотности, модифицированного высокодисперсной смесью Fe и FeO // Высокомол. соед. А. 1991. Т. 33, № 12. С. 2538–2546.

8. Машуков Н.И., Халиков Р.М., Хараев А.М. Стабилизация и модификация молекулярных структур. Saarbrucken: Palmarium Academik Publishing, 2013. 206 p.

9. Гладышев Г.П., Васнецова О.А., Машуков Н.И. О механизмах деструкции и стабилизации полимеров // Журнал ВХО им. Д.И. Менделеева. 1990. Т. 5. Вып. 5. С. 575–579.

10. Машуков Н.И., Хашхожев Э.Р., Шокумова Л.Х. Интерпретация механизмов упрочнения и повышения огнестойкости нанокомпозитов на основе ПЭВП и ультрадисперсных частиц Fe/FeO. Нальчик: Известия КБНЦ РАН, 2008. № 3. С. 117–122.

11. Кучмезова А.М., Бесланеева З.Л. Свойства модифицированного полистирола // Материалы Международной научной конференции «ПЕРСПЕКТИВА-2010». Нальчик, 2010. Т. IV. С. 230–232.

12. Машуков Н.И., Ельцин С.А. К вопросу о термодинамике термического разложения оксалата железа (11) // Материалы научно-технической конференции по ВМС. Нальчик, 1986. С. 26–28.

13. Белоусов В.Н., Козлов Г.В., Машуков Н.И., Липатов Ю.С. Применение дислокационных аналогий для описания процесса текучести в кристаллизующихся полимерах // Докл. РАН. 1993. Т. 328, № 6. С. 706–708.

14. Козлов Г.В., Заиков Г.Е., Микитаев А.К. Фрактальный анализ процесса газопереноса в полимерах. М.: Наука, 2009. 199 с.

15. Гладышев Г.П. Термодинамика и макрокинетика природных иерархических процессов. М., 1988. 287 с.

16. Рыжонков Д.И., Левина В.В., Дзидзигури Э.Л. Наноматериалы. М.: Бином, 2010. 365 с.

17. Кнорозов Б.В., Усова Л.Ф., Третьяков А.В. Технология металлов. М.: Металлургия, 1984. 648 с.

УДК 547.717 (088.8)

ЗАВИСИМОСТЬ ДЕФОРМАЦИОННО-ПРОЧНОСТНЫХ СВОЙСТВ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ ОТ УСЛОВИЙ ОТВЕРЖДЕНИЯ

[*]Беев А.А.[1], Микитаев А.К.[2], Беева Д.А.[2], Барокова Е.Б.[2], Балаева С.М.[2]

[1]Кабардино-Балкарский государственный аграрный университет им. В.М. Кокова
[2]Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

[*]etorol@mail.ru

В статье представлены сведения по образованию трехмерных структур в процессах синтеза некоторых термореактивных серосодержащих эпоксидных полимеров. Отверждение эпоксидных серосодержащих олигомеров проводили в изотермическом и ступенчатом режимах. Показано влияние строения эпоксидных соединений, условий отверждения, вида применяемого отвердителя и его количества на процессы формирования сшитых структур. Обнаружена способность полученных серосодержащих эпоксидных полимеров к вынужденной эластической деформации.

Ключевые слова: диэпоксид, олигомер, отверждение, эпоксидный полимер, эластическая деформация.

THE DEPENDENCE OF DEFORMATION AND STRENGTH PROPERTIES OF SULFUR-CONTAINING EPOXY POLYMER CURING CONDITIONS

Beev A.A.[1], Mikitaev A.K.[2], Beeva D.A.[2], Barokova E.B.[2], Balaeva S.M.[2]

[1]Kabardino-Balkarian State Agrarian University
[2]Kabardino-Balkarian State University

The article presents information on formation of three-dimensional structures in the processes of synthesis of some thermosetting sulfur-containing epoxy polymers. Curing of epoxy sulfur-containing oligomers conducted in isothermal and manual modes. Shows the effect of the structure of epoxy compounds, curing conditions, however, change hardener and quantity on the processes of formation of cross-linked structures. Found the ability obtained sulfur-containing epoxy polymers forced to elastic deformation.

Keywords: diepoxide, oligomer, solidification, epoxy polymer, elastic deformation.

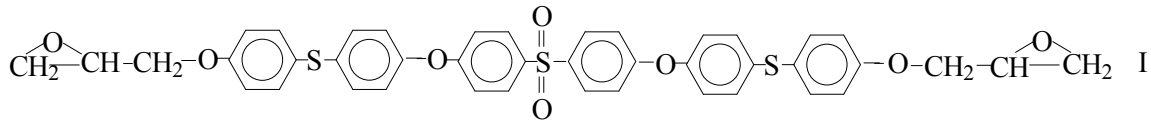
Исследованы процессы образования трехмерных структур в процессах синтеза некоторых термореактивных серосодержащих эпоксидных полимеров. Отверждение эпоксидных серосодержащих олигомеров проводили в изотермическом и ступенчатом режимах. Показано влияние строения эпоксидных соединений, условий отверждения, вида применяемого отвердителя и его количества на процессы формирования сшитых структур. Обнаружена способность полученных серосодержащих эпоксидных полимеров к вынужденной эластической деформации.

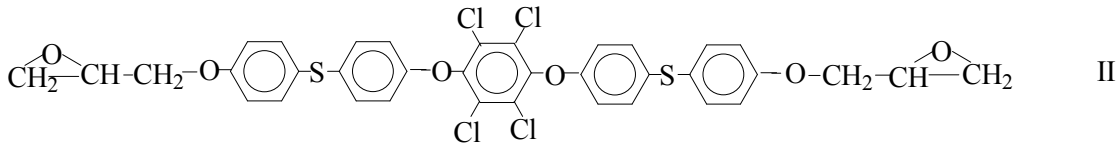
Известно, что использование ступенчатого режима отверждения, определяемого на основании кинетических кривых конверсии оксирановых циклов, позволяет повысить механические, термоокислительные и другие свойства эпоксидных полимеров [1].

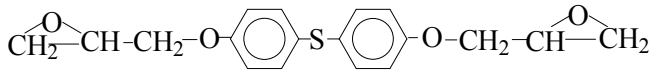
Это объясняется тем, что согласно современным представлениям структурирования перед конечной стадией взаимодействия происходят конформационные изменения цепей эпоксидных олигомеров [2–4]. При ступенчатом режиме отверждения создаются необходимые для конформационного преобразования мягкие условия в начальной стадии реакции, а структурирование ускоряется в результате повышения температуры на конечных этапах получения эпоксидных полимеров.

В несколько меньшей степени режим отверждения влияет на свойства полимеров, полученных при использовании в качестве отверждающего агента изометилтетрагидрофталевого ангидрида. Это, очевидно, связано с более низкой реакционной способностью ангидридов по сравнению с ароматическими и алифатическими аминами [5].

В работе исследовались процессы отверждения серосодержащих диэпоксидов следующих строений:







О преимуществах ступенчатого режима отверждения можно судить по свойствам полученных полимеров. Так, в табл. 1 приведены свойства полимеров, полученных при различных режимах отверждения эпоксидных олигомеров.

Степень превращения оксирановых циклов синтезированных олигомеров в ходе процессов отверждения определяли методом обращенной газовой хроматографии и по остаточному содержанию эпоксидных групп в отвержденных продуктах аналитическим методом. Результаты по определению степени завершенности реакции структурирования различными методами совпадают.

Синтезированные эпоксидные олигомеры, различающиеся по молекулярным массам, размерам олигомерных блоков и реакционной способности, имели различные степени глубин превращения эпоксидных групп независимо от вида применяемого отвердителя. Так, для олигомеров I, II, III с 4,4'-диаминодифенилметаном глубины превращения эпоксидных групп составляли 86, 90 и 96% соответственно.

Таблица 1

Свойства эпоксиполимеров в зависимости от режима отверждения

Эпоксиолигомер	Отвердитель	Разрывная прочность, МПа	Температура, 10 % потерь, К	Время разрушения в 98% H_2SO_4, сек. × 10^4
I	ДДС	125,3 / 112,6	649 / 632	34,58 / 29,92
I	ДДМ	98,3 / 90,4	625 / 604	47,52 / 40,8
II	ИМТГФА	77,9 / 69,6	588 / 569	38,9 / 32,24
II	ДДМ	90,3 / 83,6	643 / 628	138,2 / 112,3
III	ИМТГФА	76,1 / 70,2	556 / 539	2,88 / 2,44
III	ДЭТА	71,0 / 60,8	540 / 519	14,4 / 9,36

** – числитель – полимеры, полученные при отверждении по режимам табл. 2;*

*** – знаменатель – полимеры, полученные в изотермическом режиме с последующим доотверждением.*

Меньшие размеры эпоксиолигомера III по сравнению с другими облегчают конформационные превращения при формировании трехмерной структуры полимера. При равных размерах олигомерных блоков I и II более высокая реакционноспособность эпоксиолигомера II из-за наличия в его составе остатков дизамещенного гексахлорбензола обуславливает большую глубину превращения оксирановых циклов эпоксиолигомеров II.

На рис. 1–2 приведены кинетические кривые процесса структурирования полученных эпоксиолигомеров различными отверждающими агентами.

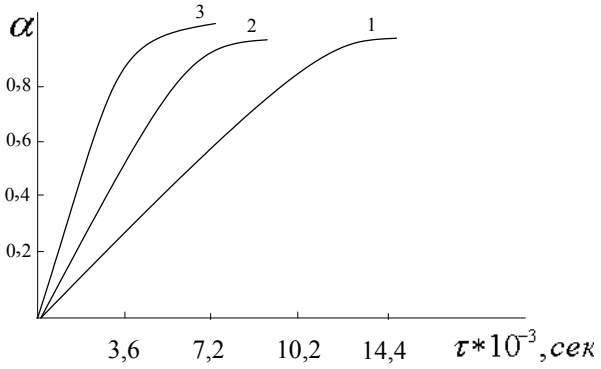


Рис. 1. «Приведенные» кинетические кривые отверждения эпоксиолигомера I 4,4' – диаминодифенилсульфоном: 1 – 423 К, 2 – 413 К, 3 – 403 К

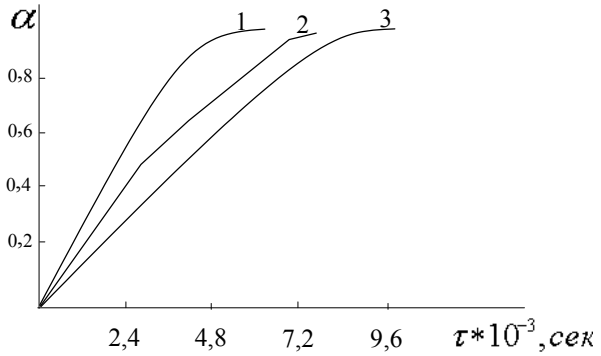


Рис. 2. «Приведенные» кинетические кривые отверждения эпоксиолигомеров 4,4'-диаминодифенилметаном. Температура 403 К: 1 – эпоксиолигомер III, 2 – эпоксиолигомер II, 3 – эпоксиолигомер I

Температурные и временные режимы процессов отверждения серосодержащих эпоксидных олигомеров различными отвердителями приведены в табл. 2.

При отверждении эпоксидных олигомеров изометилтетрагидрофталевым ангидридом использовался катализатор отверждения 2,2',5,5'-тетракис (диметиламинометил) – дифенилолпропан, так как в отсутствие катализатора реакция отверждения протекает с очень малой скоростью.

Таблица 2

Режимы отверждения эпоксидных олигомеров

Эпокси-олигомер	Отвер-дитель	ТК	сек.×10³	ТК	сек.×10³	ТК	сек.×10³	ТК	сек.×10³	ТК	сек.×10³
I	ИМТГФА	393	14,4	413	14,4	433	10,8	453	7,2	–	
	ДДС	353	7,2	393	14,4	413	7,2	433	7,2	453	1,8
	ДДМ	353	7,2	373	14,4	413	7,2	433	3,6		
	ДЭТА	333	14,4	373	7,2	433	3,1				
II	ИМТГФА	393	10,6	413	14,4	433	7,2	453	3,6		
	ДДС	353	7,2	393	7,2	413	7,2	433	7,2	453	3,6
	ДДМ	353	7,2	373	7,2	393	7,2	433	3,6		
	ДЭТА	333	7,2	373	7,2	423	3,6				
III	ИМТГФА	393	14,4	413	14,4	433	7,2				
	ДДС	353	7,2	373	14,4	393	7,2	413	7,2	433	3,6
	ДДМ	353	14,4	373	7,2	413	3,6	433	3,6		
	ДЭТА	333	7,2	353	7,2	403	3,1				

Таким образом, из полученных в ходе исследований результатов можно сделать вывод о том, что при использовании ступенчатого режима отверждения формирующаяся трехмерная сетка полимера имеет развитую структуру с высокой степенью превращения оксирановых циклов. Создание такой структуры обусловливает комплекс ценных физико-химических свойств полученных серосодержащих полимеров.

Деформационно-прочностные свойства серосодержащих эпоксидных полимеров

Одним из важных параметров в оценке механических свойств полимеров является их разрывная прочность. Долгое время считалось, что хрупкость является неотъемлемым свойством сшитых систем, в том числе и эпоксидных полимеров. Однако в последнее время появились работы, показывающие, что эпоксиполимеры могут деформироваться при испытаниях по растяжению, проявляя при этом вынужденную эластичность [4]. Способность полученных в ходе работы некоторых серосодержащих эпоксидных полимеров к вынужденной эластической деформации обусловливает их нехрупкое разрушение.

Некоторые результаты по исследованию деформационно-прочностных характеристик полимеров на основе различных эпоксиолигомеров приведены в табл. 3 и на рис. 3.

Как видно из данных, приведенных в табл. 3, в целом наиболее высокие прочностные свойства присущи полимерам на основе эпоксиолигомера I.

Таблица 3

Деформационно-прочностные свойства серосодержащих эпоксидных полимеров

Эпокси-олигомер	Отвердитель	K	$\sigma_р$, МПа	ε (%)
I	ДДС	1,0	108	8,5
		1,1	119	9,6
		1,2	125	10,6
		1,3	105	8,0
		1,4	86	6,4
I	ДДМ	1,0	77	4,5
		1,1	98	9,3
		1,2	68	4,4
		1,3	56	4,4
		1,4	56	
I	ДЭТА	1,0	42	4,6
		1,1	46	4,7
		1,2	79	5,3
		1,3	90	9,3
		1,4	69	
I	ИМТГФА	1,0	69	6,0
		1,1	75	7,8
		1,2	80	7,8
		1,3	57	7,0
		1,4		
III	ДДС	1,0	66	4,0
		1,1	76	6,0
		1,2	80	6,7
		1,3	78	8,1
		1,4	69	4,9
III	ДДМ	1,0	52	1,1
		1,1	59	2,3
		1,2	75	3,9
		1,3	45	2,1
		1,4		
III	ДЭТА	1,0	43	3,9
		1,1	51	6,9
		1,2	60	3,9
		1,3	71	4,1
		1,4	54	
III	ИМТГФА	1,0	66	3,0
		1,1	68	3,7
		1,2	76	4,8
		1,3	69	4,4
		1,4	58	3,1
II	ДДС	1,0	61	2,4
		1,1	70	3,6
		1,2	81	3,7
		1,3	53	2,4
		1,4		
II	ДДМ	1,0	71	9,3
		1,1	90	9,2
		1,2	85	5,1
		1,3	75	3,9
		1,4		
II	ИМТГФА	1,0	61	–
		1,1	68	–
		1,2	78	–
		1,3	58	–
		1,4		

Достаточно велик размер данного олигомерного блока по сравнению с олигомером III. Меньшая жесткость в сравнении с олигомером II обусловливает большие межузловые расстояния полимерной сетки и формирование надмолекулярной структуры меньшей дефектности полимера на основе эпоксиолигомера I. Наличие в олигомерной цепи простых эфирных связей, сульфидных мостиков в сочетании с сульфоновыми в целом обеспечивает определенную подвижность фрагментов трехмерной структуры полимера. Если при температурах α-перехода деформационно-прочностные свойства сшитых полимеров определяются в основном топологией сетки [5], то при комнатных температурах вклад надмолекулярных образований также весьма существенен. Оптимальная плотность сшивки и формирование надмолекулярной структуры с размером критического структурного дефекта порядка 50+250 × 10^{-6} м соотносимо с размерами образований надмолекулярной структуры обуславливает высокие деформационно-прочностные характеристики эпоксиолигомеров на основе олигомера I.

Разрывные прочности полимеров на основе эпоксиолигомера II несколько уступают прочности полимеров на основе олигомера I. Это можно объяснить следующими факторами: олигомер II является более жесткоцепным, что затрудняет конформационные превращения в начальной стадии реакции отверждения, в результате чего может увеличиваться дефектность структуры; меньший свободный объем в стеклообразном состоянии, что подтверждается данными по химической стойкости эпоксиолигомеров на основе олигомера II. Деформационно-прочностные свойства полимеров на основе олигомера III из-за плотности сшивки и большей степени превращения эпоксидных групп (98 %), характерной для эпоксиолигомеров с большим процентным содержанием эпоксидных групп, близки к диановым и эпоксиноволачным полимерам.

Необходимо отметить, что во всех сериях исследованных полимеров образцы, показывающие максимальную прочность на разрыв, имеют и значительные удлинения – вплоть до 11 %.

Исследование деформационно-прочностных свойств полимеров на основе различных эпоксиолигомеров в зависимости от вида применяемого отвердителя показало, что максимальные значения разрывной прочности (125 МПа) имеют полимеры, отвержденные 4,4'-диаминофенилсульфоном, и несколько меньше – при использовании других аминных и ангидридных отвердителей для эпоксиолигомера I. Меньшие значения разрывной прочности и относительного удлинения полимеров, полученных отверждением олигомера III, объясняются меньшими межузловыми расстояниями пространственной сетки из-за небольших размеров олигомерного блока.

При рассмотрении зависимости разрывной прочности от количества отвердителя в отверждаемой смеси на рис. 3 видно, что значения разрушающего напряжения увеличиваются с ростом содержания отверждающих агентов, достигают максимального значения и затем начинают уменьшаться. На рис. 3 приведены графики разрывных прочностей полимеров на основе олигомера I при использовании различных отверждающих агентов в зависимости от коэффициента К, характеризующего содержание отвердителя в композиции.

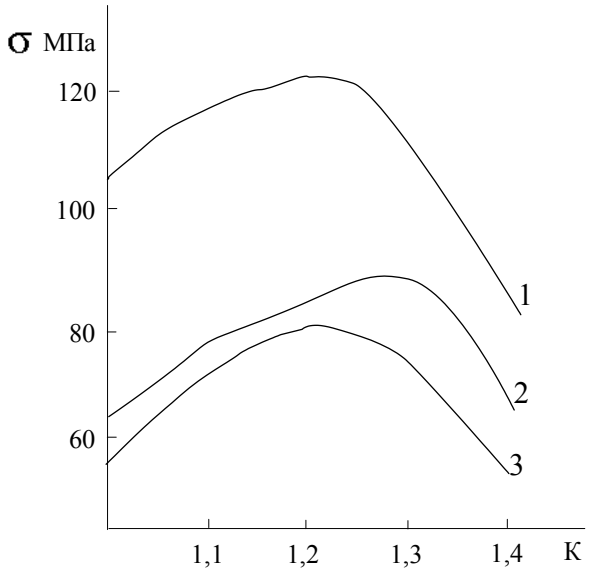


Рис. 3. Зависимость разрывной прочности эпоксиполимеров от количества отвердителя ДДС: 1 – полимер на основе эпоксиолигомера I, 2 – полимер на основе эпоксиолигомера II, 3 – полимер на основе эпоксиолигомера III

Для каждой отверждаемой системы определено оптимальное значение К, при котором прочность полимера максимальна. Максимальные значения разрушающего напряжения синтезированных эпоксиполимеров получены при различных содержаниях отвердителей, необходимых для получения продуктов высокой прочности, и в сочетании с комплексом ценных свойств, присущих эпоксиполимерам, зависят от ряда факторов. Оценка размеров олигомерных блоков, их функциональности, гибкости и возможности формирования бездефектной структуры определяет количество отвердителя, необходимого для получения полимеров с высокими эксплуатационными характеристиками.

Библиография

1. Носков А.М. Оптимизация процессов отверждения эпоксидной смолы аминами // Пласт. массы. 1980. № 10. С. 61–63.

2. Лигидов М.Х., Козлов Г.В., Беев А.А. Гомогенная и негомогенная кинетика отверждения галоидсодержащих эпоксиполимеров // Изв. вузов. Сер. Химия и химическая технология. 2001. Т. 44. Вып. 3. С. 27–30.

3. Козлов Г.В., Беев А.А., Липатов Ю.С. Скейлинговые соотношения в реакциях отверждения эпоксиполимеров // Доклады НАН Украины. Киев, 2001. № 10. С. 144–147.

4. Kozlov G.V., Lipatov Iu.S., Beev A.A. The fractal analysis of curing processes of epohy resins // J. Appl. Polymer Sci. 2004. V. 92, №4. P. 2558–2568.

5. Stevens G.C. Cure cinetics of a low epoxide hydroxyl group-ratio bisphenol a epoxy resin-anhidride system by intraced absorbtion // J. Fppl. Polym. Sci. 1981. № 12. P. 4259–4264.

УДК 635.2:577.15

ПРИРОДНЫЙ ПОЛИСАХАРИД ИНУЛИН ИЗ ТОПИНАМБУРА

[*]Беев А.А.[1], Вологиров А.К.[1], Беева Д.А.[2], Тукова А.Х.[1]

[1]Кабардино-Балкарский государственный аграрный университет им. В.М. Кокова
[2]Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

[*]etorol@mail.ru

Разработана упрощенная схема экологически чистой, безотходной технологии получения природного полисахарида инулина из клубней топинамбура, не требующая сложного аппаратурного оформления. Промышленная реализация предлагаемой схемы комплексной химической переработки клубней и наземной части земляной груши позволит решить ряд важных экономических, экологических, социальных проблем.

Ключевые слова: топинамбур, переработка, инулин, пищевой краситель, этанол, фруктоза.

NATURAL POLYSACCHARIDE INULIN FROM JERUSALEM ARTICHOKE

Beev A.A.[1], Vologirov A.K.[1], Beeva D.A.[2], Tukova A.H.[1]

[1]Kabardino-Balkarian State Agrarian University
[2]Kabardino-Balkarian State University

A simplified scheme of eco-friendly, non-waste technology for obtaining natural polysaccharide inulin from Jerusalem artichoke tubers, which does not require complex hardware design. Industrial implementation of the proposed scheme, a complex chemical processing of tubers and the ground part of Jerusalem artichoke will address a number of important economic, environmental, and social problems.

Keywords: Jerusalem artichoke, processing, inulin, food coloring, ethanol, fructose.

В настоящее время современные технологии, позволяющие эффективно переработать и утилизировать биологически активные вещества растительного происхождения, имеют большое значение для корректного решения многочисленных продовольственных, медицинских и экологических проблем.

В этом плане исключительно большое прикладное значение имеет инулиносодержащее сырье, к которому можно в первую очередь отнести топинамбур. В большинстве развитых государств земляная груша как неимоверно полезное сырье выращивается в широкомасштабных промышленных количествах. Топинамбур, еще известный как земляная груша (Helianthus tuberosus), – клубненосное многолетнее растение, относящееся к семейству сложноцветных. По наземной части он похож на подсолнечник. Стебли прямые, высотой около двух метров, листья с черешками, яйцевидной формы, заострённые на конце. Корни у топинамбура мощные, глубокие. В подземной части топинамбура образуются клубни различной окраски от белого до фиолетового цветов. В них содержатся растворимый полимер инулин в количестве 16–18 массовых %, азотистые соединения (2–3 %), витамины групп С и В, такие микроэлементы, как калий, цинк, железо [1, 2]. Последнего металла в топинамбуре содержится больше, чем в картофеле, свекле и моркови. Кроме перечисленного, в земляной груше присутствуют белки, разнообразные сахара, аминокислоты, а также углеводы. Наибольшую ценность топинамбуру придает именно полисахарид инулин [3].

Хотя земляная груша и полезные продукты ее переработки нашли широкое применение во многих странах, проблема комплексной переработки топинамбура в нашей стране с целью получения высокоценных продуктов до сих пор не решена. Таким образом, решение этой проблемы является актуальной.

Исходя из изложенного, основная цель работы состоит в исследовании процессов комплексной переработки ботвы и клубней топинамбура и разработке безотходной, экологически чистой технологии химической переработки ботвы и клубней топинамбура для получения фруктозы, пищевого красителя, этилового спирта и инулина.

Объекты и методы исследований

В работе использовали наземную часть (листья) и клубни топинамбура сорта «Интерес». Содержание экстрагируемых водой веществ в клубнях составляет 19 %. Исследования проводили по общепринятым методикам химии растительных объектов [4]. Влажность в исходных образцах определяли высу-

шиванием, минеральные вещества – по образованию золы, легко- и трудногидролизуемые полисахариды – методом Кизеля и Семигановского и лигноподобные вещества – методом Кенига в модификации Комарова. Полученные результаты исследования химического состава представлены в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав клубней и листьев топинамбура

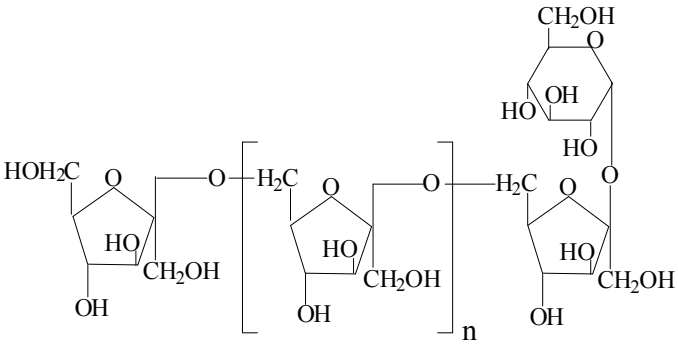
Показатели	Экстракт топинамбура	
	клубни	листья
PH	6,1	5,2
Содержание сухих веществ, %	7,1	4,8
Содержание редуцирующих веществ, %	0,29	0,22
Содержание инулина, %	8,9	1,3
Протеины, %	11,2	9,8
Жиры, %	0,9	1,9
Клетчатка, %	4,0	17,8
Зола, %	5,1	13,6

Содержание жиров, протеинов, клетчатки и золы приведены в % к абсолютно сухому веществу.

Высокая ценность топинамбура в плане кормовой, овощной, технической и лечебной культуры определяется его уникальным химическим составом (табл. 1).

Результаты и их обсуждение

Инулин – это полисахарид, по структуре отличающийся от крахмала и целлюлозы, структурными элементами которых является исключительно глюкоза. Состоит инулин главным образом из фруктозы, но встречаются небольшие количества глюкозы:



Инулин

Инулин является единственным природным полисахаридом, который состоит в подавляющем количестве (95 %) из фруктозы. Инулин прекрасно усваивается человеческим организмом, из-за чего находит большое применение в медицине и пищевой промышленности. Он обладает свойством повышать устойчивость живых организмов к высокой радиации, вредным выбросам современной химической и металлургической промышленности, широко используется для предупреждения и эффективного лечения таких распространенных заболеваний, как сахарный диабет, сердечно-сосудистые заболевания, нарушения углеводного и липидного обмена, заболевания желудочно-кишечного тракта. Инулин является также метаболиком, благотворно влияющим на общий энергетический потенциал организма.

Фруктоза – кетоноспирт, обладающий целебными свойствами, она не оказывает на человеческий организм побочного действия. Во многих развитых странах, например, в Америке и Японии, на долю фруктозы приходится до 80–85 % используемых сахаристых веществ. В нашей стране и странах СНГ доля применяемой фруктозы не превышает 10 % от всех сахаров.

Топинамбур – возобновляемое растение: посадив его один раз, урожай можно получать без повторной посадки около десяти лет. Для употребления в пищу и переработки на этиловый спирт, фруктозу используют клубни. На корм скоту дают клубни и ботву в свежем или силосованном виде. Каждые сто килограммов клубней содержат 20–25 кормовых единиц и полтора килограмма усвояемого белка. В ста килограммах ботвы содержатся двадцать 20–23 кормовые единицы и 1,8 килограммов переваримого белка.

Приходится только сожалеть, что, несмотря на то, что в развитых странах топинамбур широко распространен и эффективно используется для получения многих пищевых и медицинских препаратов, в

нашей стране эта культура малоизвестна. Соответственно, проблема его комплексной химической переработки с получением высокоценных продуктов до сих пор не решена.

Нами проведены работы по исследованию процессов комплексной химической переработки ботвы и клубней топинамбура и разработке безотходной, экологически чистой технологии получения инулина, фруктозы, пищевого красителя, этилового спирта.

В работе пользовались свойством инулина и некоторых компонентов растворяться в горячей воде и спиртах и ограниченной его растворимостью в холодных водно-спиртовых системах. На рис. 1 приведены зависимости содержания инулина в экстракте от температуры и времени экстракции. Видно, что в выбранных условиях проведения эксперимента извлечение инулина завершается практически за тридцать минут.

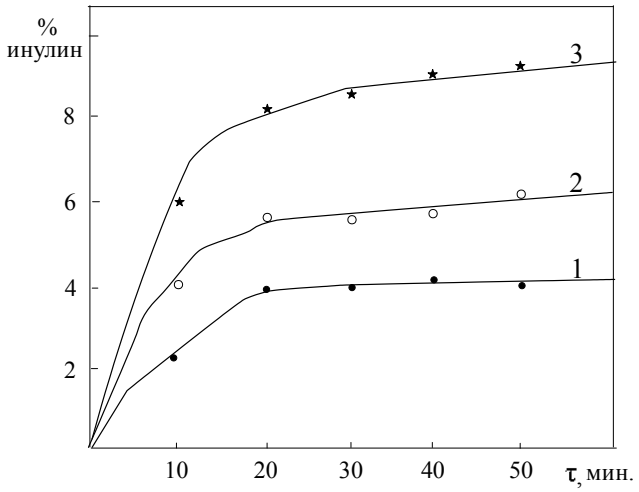


Рис. 1. Зависимость содержания инулина (в % к сухому веществу) от температуры и времени экстрагирования: 1 – 55 °С; 2 – 65 °С; 3 – 75 °С

Проведенные работы по переработке топинамбура вкупе с известными литературными сведениями позволяют говорить о высокой перспективности следующей принципиальной схемы экологически чистой, безотходной технологии химической переработки клубней и ботвы топинамбура (рис. 2):

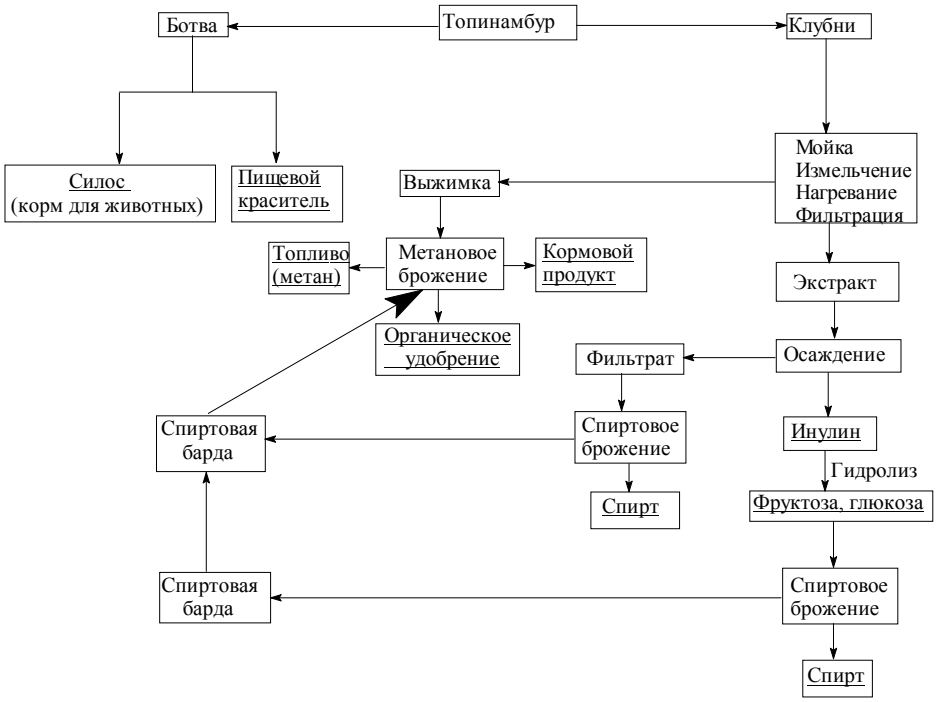


Рис. 2. Возможная схема малоотходной технологии химической переработки ботвы и клубней топинамбура

Экономические выгоды создания технологии химической переработки топинамбура определяются следующими факторами:

1. Из-за высокого содержания в клубнях земляной груши инулина – полисахарида, который в основном состоит из фруктозы, топинамбур, без всякого сомнения, – потенциально наиболее выгодный источник для выделения сахаристых продуктов и этилового спирта. При этом следует учесть, что земляная груша по продуктивности в полтора раза превышает сахарную свеклу.

2. Продуктивность топинамбура высока и составляет 30–50 тонн с гектара клубней и 50–60 тонн зеленой надземной массы.

Экологическая целесообразность получения инулина по разработанной схеме определяется тем, что:

1. Земляная груша может расти на одном месте без повторной посадки длительное время (не менее 8–10 лет).

2. Топинамбур не боится болезней, неприхотлив, для него достаточен минимальный уход, ему не страшны засуха и холод; может произрастать на всех типах почв.

3. Исключительно большая фотосинтетическая активность, топинамбура способствует оздоровлению атмосферы и улучшению экологической обстановки любых регионов, где он произрастает. Зеленая наземная масса земляной груши продуцирует в два раза больше кислорода, чем такая же территория леса.

4. Немаловажным является также факт, что топинамбур высокоустойчив ко многим вредителям сельского хозяйства, что дает возможность исключить применение химических средств защиты растений при его выращивании. Это, в свою очередь предотвращает загрязнение окружающей среды активными химикатами.

Приведенные экономические и экологические аспекты переработки топинамбура говорят о высокой перспективности получения важного полисахарида инулина предложенным способом.

Библиография

1. Ассоциация «Топинамбур» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.topinambour.ru.

2. Сайт «Ваш айболит» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.vashaibolit.ru.

3. Емелина Т.Н., Рязанова Т.В., Чупрова Н.А. Получение углеводсодержащих субстратов из вегетативной части топинамбура // Химия растительного сырья. 2002. № 2. С. 117–119.

4. Оленникова Д.Н., Танхаева Л.Н. Методика количественного определения полифруктанов в корнях лопуха (Arctium SPP) // Химия растительного сырья. 2010. № 1. С. 115–120.

УДК 67.08; 661.183.2; 678

УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИЕ СОРБЕНТЫ И НАПОЛНИТЕЛИ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ

[*]Еремеева Н.М., Ибрагимов А.А., Свешникова Е.С., Панова Л.Г.

Энгельсский технологический институт (филиал)
Саратовский государственный технический университет им. Ю.А. Гагарина

[*]eremeeva90@gmail.com

Разработаны углеродсодержащие материалы на основе оболочки гречихи (ОГ) с целью их использования в качестве нефтесорбентов и наполнителей полимерных композиционных материалов (ПКМ). Применены физическая и химическая модификация целлюлозосодержащего материала. Изучено влияние режимов термообработки на морфологию, параметры пористой структуры и сорбционные свойства разработанных материалов. Доказана высокая сорбционная способность полученных на основе ОГ сорбентов по нефти и отработанному моторному маслу, а также термостойкость, показатели горючести и диэлектрические свойства наполненных ОГ полимерматричных композитов.

Ключевые слова: оболочка гречихи, углеродсодержащий материал, модификация, морфология поверхности, структура, сорбенты, сорбционная способность, наполнители, полимерные композиты, снижение пожарной опасности.

THE CARBONACEOUS SORBENTS AND FILLERS BASED ON MODIFIED CELLULOSE MATERIALS

Eremeeva N.M., Ibragimov A.A., Sveshnikova E.S., Panova L.G.

Engels Technological Institute (branch) VPO
Saratov State Technical University. YA Gagarin

Carbonaceous materials based on buckwheat shell (BS) as an oil sorbent and filler for polymer composite materials (PCM) were developed. The physical and chemical modifications of cellulose-containing material were applied. The influence of modification regimes on the morphology, parameters of the porous structure and the materials sorption properties were studied. The high sorption capacity of obtained materials for oil and used motor oil; as well as heat resistance, flammability and dielectric properties of the filled composites were proved.

Keywords: buckwheat shell, carbonaceous material, modification, surface morphology, structure, sorbents, sorption ability, fillers, polymer composite, fire hazard reduction.

Введение

В последнее время приоритетными, в том числе и по экономическим соображениям, являются исследования и разработки инновационных технологий комплексной переработки растительных и минеральных ресурсов, которые позволяют использовать исходное сырье для создания функциональных материалов [1].

На сегодняшний день заметно возросла роль углеродных материалов. Они находят самое широкое применение в различных областях промышленности. При этом адсорбционные свойства углеродной поверхности являются главенствующими при использовании углеродного материала в качестве адсорбента в ликвидации нефтяных загрязнений, для очистки жидкостей и газов. Данное свойство является основополагающим также и при производстве углепластиков, когда за счет сорбционных процессов осуществляется взаимодействие углеродного наполнителя и связующего, что обеспечивает повышение прочности изделий [2, 3].

В настоящее время для промышленного изготовления углеродных материалов, применяемых в качестве сорбентов и наполнителей, используются целлюлозосодержащие растительные отходы, ископаемые угли, торф, так как они в большей мере соответствуют экологическим требованиям (утилизация путем сжигания, биоразложение), чем синтетические [2–4].

Применение в качестве сырья возобновляемых отходов сельскохозяйственного производства связано с возможностью использования местного сырья, сокращающего затраты на его доставку; низкой

стоимостью и доступностью и сохранением свойств сырья при хранении; отсутствием сточных вод и затрат на их утилизацию.

После определенной технологической подготовки такие целлюлозосодержащие отходы могут использоваться в качестве сорбционного материала для нефти и нефтепродуктов, а также выступать в роли наполнителей полимерных матриц при разработке композиционных материалов (ПКМ).

В данной работе при создании нефтесорбентов и наполнителей в качестве объекта исследования использовалась оболочка гречихи (ОГ).

Экспериментальная часть

Химический состав ОГ оценивали методом инфракрасной спектроскопии (ИКС) на приборе «Nicolet 380» с приставкой «НПВО» и призмой ZnSe. Образцы готовили в виде таблеток, полученных прессованием при давлении 2 МПа из смеси, содержащей 4 мг образца и 200 мг бромистого калия, толщиной 1 мм. Исследования проводили в области длин волн 800–4000 $см^{-1}$.

Термостабильность образцов определяли методом термогравиметрического анализа (ТГА) на дериватографе «TGA/DSC1» фирмы Mettler Toledo. Испытания проводили в среде воздуха, навеска – 100 мг, скорость нагрева 10 ^{0}C/мин, интервал нагрева 20–1100 ^{0}C.

Методом газовой хроматографии исследовали состав газов пиролиза. До начала опыта ОГ измельчали и взвешивали. Затем навеску загружали в контейнер, который помещали в реактор. Нагрев проводили без доступа воздуха, в температурном диапазоне 20–700 ^{0}C, до прекращения выделения продуктов реакции. Сероводород и углеводороды (C_2–C_5) определялись на колонке, заполненной Paropak Q; водород, метан, оксид углерода (II) и оксид углерода (IV) определялись на колонке, заполненной активированным углем с 25 % йода.

Исследование морфологии поверхности и структуры углеродных материалов проводили с использованием метода сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе ТМ 1000 фирмы Hitachi.

Определение адсорбционной активности по йоду проводилось по ГОСТ 6217-74.

Показатели эффективности сорбентов оценивали по ТУ4-10942238-03-95.

Показатель горючести – кислородный индекс определялся по ГОСТ 12.1.044-89.

Диэлектрические свойства определялись на тераомметре Е6-13А.

Результаты эксперимента

По химическому составу, определенному методом ИКС, исходная ОГ идентична целлюлозе и представляет собой полисахарид с α-глюкозидной связью. ОГ не растворяется в воде, минеральных кислотах; в щелочах обугливается; отмечено незначительное изменение массы в ледяной уксусной и концентрированной муравьиной кислотах, ацетоне и этиловом спирте.

Исходная ОГ, используемая в качестве нефтесорбента, имеет низкие показатели сорбции, а после насыщения нефтью не сохраняет плавучесть. Это связано с тем, что наряду с нефтью сорбент поглощает в большом количестве воду (вследствие его высокой гидрофильности). Использование ее в качестве наполнителя неэффективно, так как из-за низкой насыпной плотности ее невозможно ввести в состав композита в количестве более 6 % [5].

Наличие развитой пористой структуры является одним из ключевых моментов при использовании материалов в качестве эффективных сорбентов и наполнителей. Увеличение площади поверхности может быть достигнуто различными методами, наиболее распространенными из которых являются измельчение, увеличение пористости и грануляция.

С целью развития пористости нами применялась физическая модификация ОГ, заключающаяся в термообработке материала в муфельной печи в среде воздуха, в диапазоне температур 300–700 ^{0}C, при скорости подъема температуры 10 ^{0}C/мин, однако при этом выход готового продукта составляет не более 35 % (табл. 1). С целью увеличения выхода готового продукта и повышения сорбционной способности проводилась химическая модификация.

Таблица 1

Зависимость выхода ОГ от температуры термообработки

Температура термообработки, ^{0}C	Немодифицированная ОГ	Модифицированная ОГ
350	33,8	52,2
400	28,5	49,0
450	26,6	47,8
700	5,6	20,0

Модификацию ОГ проводили с использованием соединения, содержащего в своем составе элементы (бор, фтор, азот), способные структурировать целлюлозосодержащие полимеры, обеспечивая повышенный выход карбонизованных структур при воздействии на полимер повышенных температур [6]. В качестве такого соединения применялся тетрафторборат аммония (ТФБА). Модификацию ОГ проводили из водного раствора ТФБА при модуле ванны – 2, с последующими отжимом и сушкой до постоянной массы и термообработкой.

Исследование образцов методом СЭМ показало, что термообработанная ОГ имеет две поверхности, отличающиеся по морфологии. С одной стороны оболочка характеризуется образованиями, имеющими однонаправленно ориентированную волокнистую структуру (рис. 1г I). Вторая сторона также обладает ориентированной структурой, но отличается тем, что надмолекулярные структурные образования поверхности имеют меньшую длину и большую ширину (рис. 1г II). Данная закономерность характерна для образцов, обработанных во всем диапазоне температур от 300 до 700 ^{0}С (рис. 1а, г). При термообработке в материале происходит формирование пористой структуры. Отмечено, что с увеличением температуры термообработки до 500 ^{0}С размер пор возрастает (рис. 1б, в).

Это косвенно подтверждается данными сорбционной емкости по нефти и отработанному моторному маслу (табл. 2). Но для сорбции нефти и нефтепродуктов отмечено наличие оптимального размера пор, что связано с размерами молекул нефти и моторного масла.

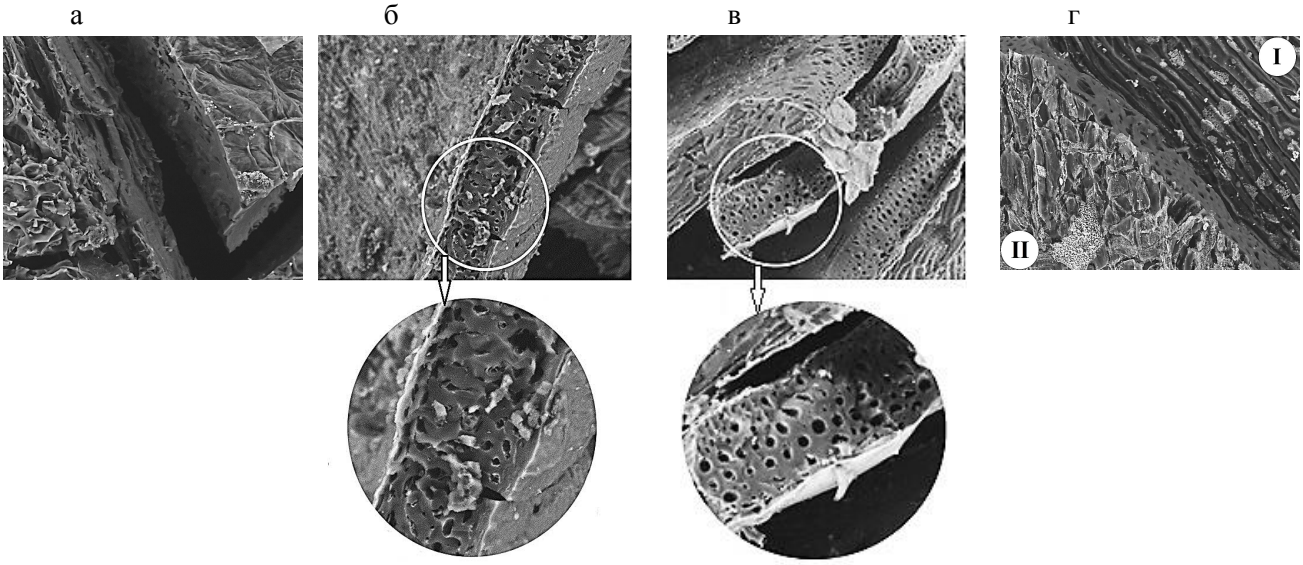


Рис. 1. СЭМ-изображение структуры ОГ, термообработанной в течение 1 мин при температурах, ^{0}С: а – 350; б – 450; в – 500; г – 700 (а, г – увелич. 1000; б, в – 500)

Большая сорбционная способность по нефти отмечена у образцов, полученных при температуре термообработки 350 ^{0}С, а по моторному маслу – 450 ^{0}С. Увеличение пор в структуре сорбента способствует преобладанию процессов десорбции над процессами сорбции и, как следствие, ведет к снижению сорбционной емкости материала.

Таблица 2

Зависимость сорбционной способности ОГ от температуры термообработки

Температура термообработки, ˚С	по нефти, г/г	по моторному маслу, г/г
250	2,6	2,6
300	3,7	3,1
350	4,5	2,5
400	4,3	2,2
450	4,2	4,3

Однако дальнейшее повышение температуры ведет к снижению размера пор (рис. 2).

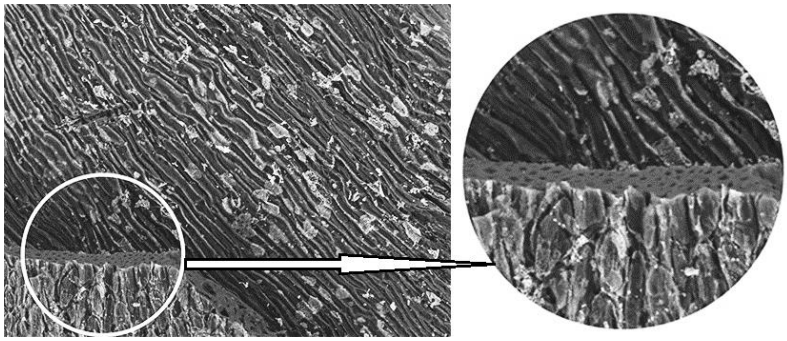


Рис. 2. СЭМ-изображение структуры ОГ, термообработанной при температуре 700 ^{0}С в течение 1 мин (увеличение – 500)

Уменьшение размера пор в структуре ОГ при температуре термообработки выше 500 ^{0}С согласуется с данными адсорбционной активности по йоду и свидетельствует об увеличении доли микропор в материале с повышением температуры термообработки (рис. 3). Использование при определении сорбционной активности йода, относящегося к модельным сорбатам, рассматриваемым как «молекулярные щупы», позволяет судить о содержании в сорбенте микропор с размерами эффективных диаметров 0,6–1,5 нм.

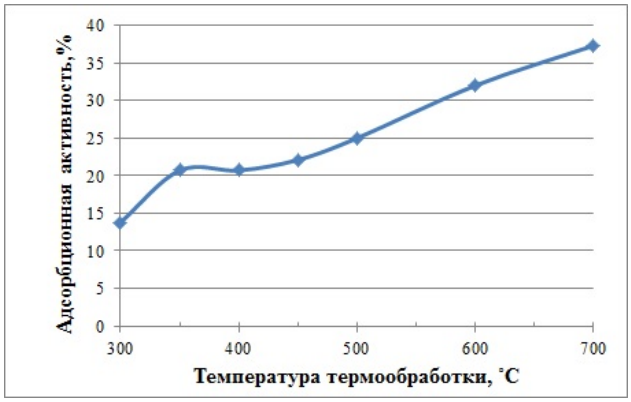


Рис. 3. Влияние температуры на адсорбционную активность ОГ

При анализе поперечного среза ОГ, термообработанной при температуре 450 ^{0}С в течение 1 и 10 мин, отмечен рост размера пор с увеличением продолжительности термообработки (рис. 4).

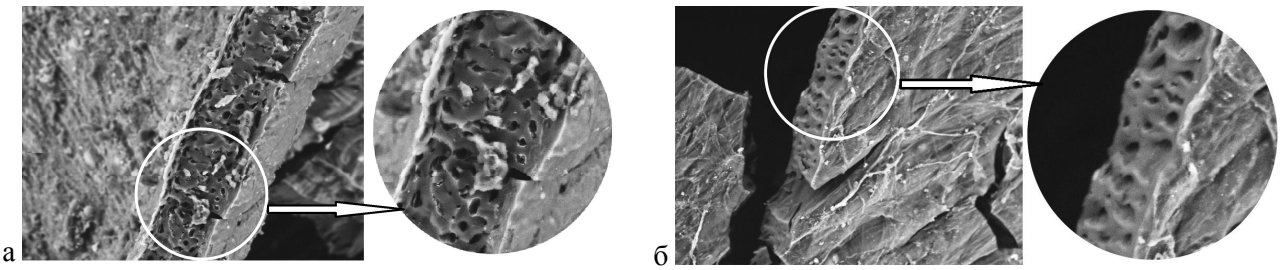


Рис. 4. Поперечные срезы ОГ, термообработанной при температурах, ^{0}С: а – 450 (1 мин); б – 450 (10 мин) (увелич. 1000)

С увеличением продолжительности термообработки отмечены большие изменения в структуре. Особенно четко прослеживается увеличение размера и количества вспененных образований, что связано с большим выходом летучих продуктов (рис. 5). В составе газов пиролиза основными компонентами являются оксид углерода, диоксид углерода, метан.

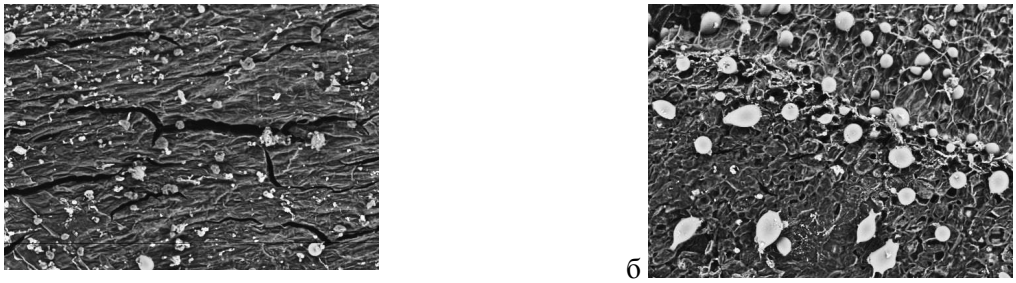


Рис. 5. СЭМ-изображение структуры ОГ, термообработанной при температуре 450 ^{0}С в течение: а – 1 мин; б – 10 мин (увелич. 500)

С увеличением продолжительности термообработки снижается и сорбционная способность образцов ОГ (табл. 3).

Таблица 3

Влияние длительности термообработки на сорбционную емкость ОГ

Температура термообработки, ˚С	Продолжительность термообработки, мин				
	1	3	5	7	10
	Сорбционная емкость по нефти, г/г				
350	4,5	3,5	3,3	3,2	3,0
	Сорбционная емкость по отработанному моторному маслу, г/г				
450	4,3	3,7	3,1	2,8	2,4

Исследования плавучести сорбента показали, что после сорбции нефти и нефтепродуктов материал сохраняет плавучесть в течение более чем 20 суток.

Отработанные сорбенты могут быть использованы в строительстве, для производства асфальтобетона и топливных брикетов.

При создании полимерных композиционных материалов (ПКМ) с использованием ОГ в качестве матрицы применялись эпоксидная диановая смола марки ЭД-20, а также трихлорэтилфосфат (ТХЭФ), трикрезилфосфат (ТКФ), выполняющие одновременно роль пластификаторов и замедлителей горения. При этом степень наполнения ПКМ частицами ОГ составляла от 1 до 40 масс.ч.

Для увеличения площади поверхности ОГ, используемой в качестве наполнителя, она измельчалась в шаровой мельнице при 120 об/мин в течение 60 минут. Геометрические размеры ОГ уменьшались примерно в 6–8 раз, что приводило к увеличению вдвое площади поверхности. Исходная ОГ в данных условиях практически не измельчается.

Установлено, что использование наполнителя, термообработанного при более высоких температурах, повышает кислородный индекс (КИ) ПКМ, характеризующий горючесть материала, (рис. 6), так как удаляется большое количество легковоспламеняемых летучих продуктов – CO, CH_4. По показателю КИ (от 27 до 33 % об.) ПКМ относятся к классу трудносгораемых, что существенно расширяет области использования эпоксидных композитов.

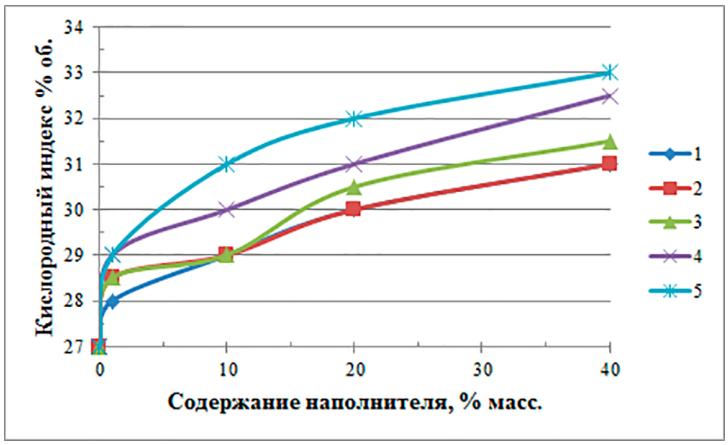


Рис.6. Влияние температуры термообработки ОГ на воспламеняемость ПКМ. Температура термообработки, ^{0}С: 1 – 300; 2 – 350; 3 – 400; 4 – 450; 5 – 700

В связи с тем, что при термообработке в составе ОГ увеличивается количество углерода, оценивались диэлектрические свойства ПКМ. Установлено снижение показателей диэлектрических свойств. На величину данного показателя влияет как температура термообработки, так и количество наполнителя в составе эпоксидной матрицы, но показатель удельного объемного электрического сопротивления составляет от 10^9 до 10^{11} Ом*м, что позволяет отнести разработанные составы к диэлектрикам.

Выводы

Доказана возможность использования оболочки гречихи в качестве сорбента нефти, нефтепродуктов и наполнителя; физическая модификация, заключающаяся в термообработке исходной ОГ, позволяет изменять структуру целлюлозосодержащего материала, но приводит к низкому выходу основного продукта; предварительная химическая модификация способствует увеличению выхода готового продукта более чем вдвое по сравнению с немодифицированной ОГ; совместное использование физической и химической модификаций позволяет получать сорбенты с показателями сорбционной емкости по нефти 4,5 г/г, по отработанному моторному маслу 4,3 г/г и термостойкие наполнители для полимерных матриц; изменение температуры термообработки обеспечивает формирование структуры с различными размерами пор и, соответственно, с различной сорбционной способностью, что подтверждено исследованием сорбционной активности ОГ с применением йода в качестве модельного сорбата; получены полимерные композиты на основе эпоксидной смолы, относящиеся к классу трудносгораемых материалов.

Библиография

1. Онищенко Д.В., Рева В.П., Чаков В.В. Использование возобновляемого растительного сырья для формирования функциональных материалов // Экология и промышленность России. 2013. № 1. С. 39–43.

2. Озерова Л.А., Солдатов А.И. Изучение возможности адсорбционного извлечения карбонильных соединений с использованием углеродных сорбентов // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Сер. Химия. 2012. № 1. С. 35–43.

3. Sreekanth M.S. [et al.] Effect of particle size and concentration of flyash on properties of polyester thermoplastic elastomer composites // Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering. 2009. N. 3. P. 237–248.

4. Dias J.M. [et al.] Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: a review // Journal of Environmental Management. 2007. N. 85. P. 833–846.

5. Пономаренко А.А., Челышева И.А., Панова Л.Г. Использование отходов сельского хозяйства при производстве изделий из полиэтилена // Экология и промышленность России. 2006. № 8. С. 4–6.

6. Горение, деструкция и стабилизация полимеров / под ред. Г.Е. Заикова. СПб.: Научные основы и технологии, 2008. 422 с.

УДК 669.017

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ОГНЕСТОЙКОСТИ ПОЛИАМИД-6/СЛОИСТОСИЛИКАТНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

Цурова А.Т., *Долбин И.В., Жанситов А.А., Мусов И.В., Хаширова С.Ю., Мамхегов Р.М., Микитаев А.К.

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

***i_dolbin@mail.ru**

Показано, что огнестойкость и термические свойства нанокомпозитов на основе полиамида-6 и слоистосиликатных нанонаполнителей в значительной степени зависят от природы органомодификаторов монтмориллонита. Продемонстрирована перспективность использования в качестве органомодификатора для получения органоглины смеси капролактам/катапав.

Ключевые слова: нанокомпозит, органоглина, термостойкость, горючесть, кон-калориметрия.

RESEARCH OF THERMAL PROPERTIES AND FIRE RESISTANCE POLIAMID-6/LAYERED SILICATES OF NANOCOMPOSITES

Tsurova A.T., Dolbin I.V., Zhansitov A.A., Musov I.V., Khashirova S.Yu., Mamkhegov R.M., Mikitaev A.K.

Kabardino-Balkarian State University

It is shown that fire resistance and thermal properties of nanocomposites on the basis of polyamide-6 and the layered silicates of nanofillers substantially depend by nature montmorillonite organomodifikator. Prospects of use as an organomodifikator for receiving an organoclay of mix a caprolactame/katopave are shown.

Keywords: nanocomposite, organoclay, thermal stability, combustibility, cone calorimetry.

Перспективными экологически безопасными наполнителями для снижения горючести и повышения термостойкости полимеров являются слоистые алюмосиликаты. Многочисленные исследования подтверждают эффективность их использования для получения огнестойких и термостойких полимерных материалов [1–5].

Несмотря на большое количество исследований, касающихся влияния количества органоглины, введенной в полимер, на термостойкость и горючесть, известно относительно немного работ, посвященных влиянию модификаторов монтмориллонита на данные характеристики полимер/слоистосиликатных нанокомпозитов.

В связи с этим повышается роль изучения влияния состава и природы органомодификаторов монтмориллонита на термические свойства и огнестойкость полимер/слоистосиликатных нанокомпозитов.

В настоящей работе исследована зависимость термических свойств и огнестойкости нанокомпозитов на основе полиамида-6 от природы органомодификатора монтмориллонита.

Для решения поставленных задач были использованы методы термогравиметрического анализа и кон-калориметрии.

Объектами исследования служили образцы полиамид/слоистосиликатных нанокомпозитов, полученные методом смешения в расплаве полиамида-6 марки ПА 6-210/310 (Щекинское ОАО «Химволокно») и монтмориллонита, модифицированного капролактамом, катапавом и их смесью. Количество органоглины в нанокомпозите составляло 3 % от массы полимера. Образцы для испытаний готовили методом литья под давлением при температуре 260 ºС. Термические характеристики объектов исследования определяли методом термогравиметрического анализа на приборе TGA 4000 фирмы PerkinElmer (США). Исследование огнестойкости полиамид/слоистосиликатных нанокомпозитов проводили на кон-калориметре по ISO 5660-1:2002 при мощности излучения 50 кВт/м^2. В настоящее время общепризнанно, что наиболее реальную информацию о поведении материала при пожаре дают исследования с помощью КОН-калориметра [6].

Расчет фундаментального параметра, измеряемого кон-калориметром, скорости тепловыделения, основан на принципе поглощения кислорода. Согласно этому принципу теплота, выделяющаяся при горении материала, пропорциональна количеству кислорода, требующемуся для его сгорания. В основном для твер-

дых материалов расход 1 кг кислорода на их сгорание сопровождается тепловыделением в 13,1 МДж [7]. Общепринято, что внешний поток излучения мощностью 35 кВт/м^2 является эквивалентным тепловому излучению, возникающему в условиях реального пожара [8].

Проведенные исследования показали, что полученные нанокомпозиты не воспламенялись при тепловом потоке мощностью 35 кВт/м^2, поэтому исследование огнестойкости проводили при мощности излучения 50 кВт/м^2.

На рис. 1 показаны сравнительные результаты кон-калориметрических испытаний для полиамида-6 и его нанокомпозитов.

Видно, что скорость тепловыделения в случае нанокомпозитов значительно ниже по сравнению с исходным полиамидом, причем тепловыделение напрямую связано с природой органомодификатора. Наименьшей горючестью обладает нанокомпозит, содержащий монтмориллонит, модифицированный смесью катапав/капролактам в соотношении 1:2 (скорость тепловыделения = 464 кВт/м^2), что в 4 раза ниже по сравнению с исходным полиамидом-6. Полученный показатель тепловыделения для данного образца, согласно литературным данным [9], приближается к горючести эксфолиированного нанокомпозита.

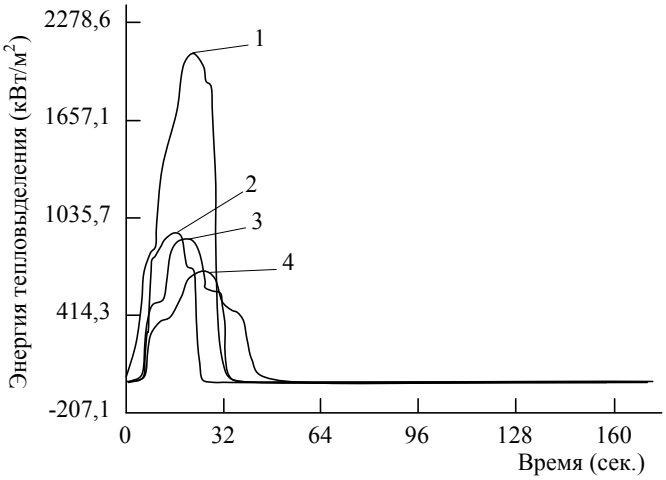


Рис. 1. Тепловыделение при горении ПА-6 (1) и нанокомпозитов ПА6+ММТ+капролактам (2), ПА-6+ММТ+катапав (3), ПА-6+ММТ+катапав+капролактам (4)

Для объяснения обнаруженного эффекта были проведены рентгеноструктурные и термогравиметрические исследования полученных образцов. Как показали данные рентгенодифракционных исследований, при модификации монтмориллонита капролактамом (КТ) толщина каждого алюмосиликатного слоя ММТ в процессе органомодификации практически не изменяется. Это означает, что процесс проникновения КТ в межплоскостные пространства ММТ осуществляется благодаря образованию мостиковых связей между гидроксильными группами поверхности алюмосиликата и аминогруппами капролактама. При этом, как показали данные ТГА, замещение молекул воды, координированных вокруг обменных катионов минерала, при использовании капролактама не так значительно по сравнению с катапавом и смесью модификаторов (рис. 2).

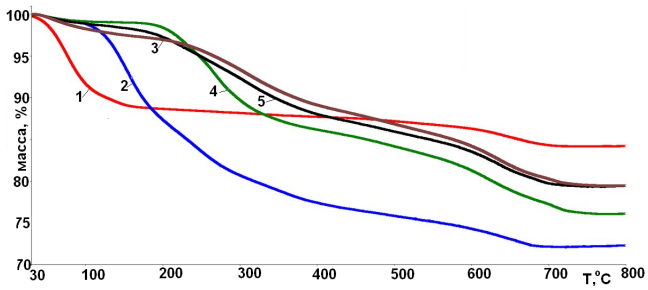


Рис. 2. Термогравиметрические кривые ММТ (1); ММТ+капролактам (2); ММТ +смесь капролактама и катапава (3,5); ММТ+катапав (4)

В случае же использования совместно с капролактамом катионноактивного катапава (КАТ) на первой стадии происходит реакция между четвертичными аммониевыми катионами КАТ и межслоевыми ионами натрия и расстояние между силикатными пластинами ММТ увеличивается с 1,2 нм в исходном

ММТ до 1,9 нм, способствуя более легкому проникновению в ММТ капролактама и дальнейшему увеличению расстояния между силикатными пластинами ММТ до 2,5 нм. Это межслоевое расстояние достаточно для получения эксфолиированных полимерных нанокомпозитов [10].

Кон-калориметрические исследования полученных нанокомпозитов показали также понижение периода индукции воспламенения для всех нанокомпозитных образцов по сравнению с исходным полиамидом-6. Этот факт может быть связан либо с начальным уменьшением термостабильности системы за счет термодеструкции небольшого количества остаточных алкиламмониевых производных (250 °С), либо с каталитическим ускорением процесса терморазложения. Как известно [11], каталитическая активность алюмосиликатов в процессе термической деструкции полимера позволяет смещать процесс в сторону понижения теплового эффекта, уменьшая максимальную скорость тепловыделения. Также наблюдалось увеличение коксового остатка при горении у всех исследованных нанокомпозитов. Формирование карбонизованного слоя также влияет на массо- и теплоперенос между зоной горения и полимерным материалом и снижает горючесть материала [12].

Сравнение результатов ТГА полученных нанокомпозитов обнаружило значительное влияние природы органомодификатора монтмориллонита на их термическую стабильность. Так, термическая деструкция всех исследованных нанокомпозитов начинается при более высоких температурах по сравнению с исходным полиамидом-6 (рис. 3, 4).

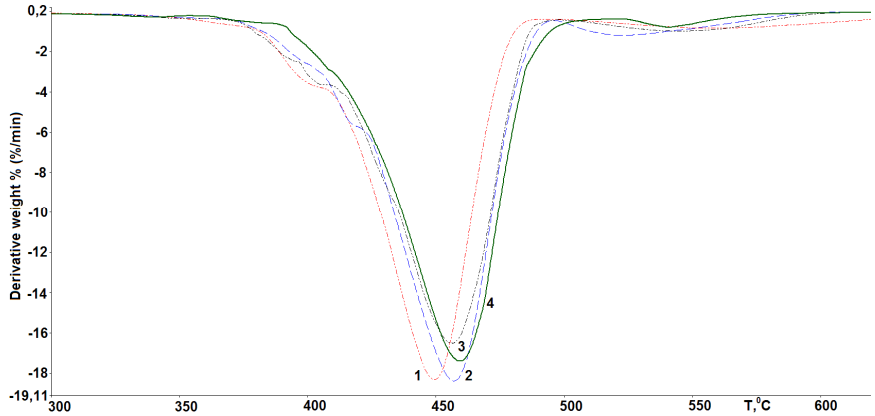


Рис. 3. ДТГ полиамида-6 (1) и нанокомпозитов: ПА-6/ММТ+капролактам (2), ПА-6/ММТ+катапав (3), ПА-6/ММТ (4)

Введение всех органоглин увеличивает термостабильность полиамида-6, причем наиболее эффективно проявляет себя монтмориллонит, модифицированный смесью катапава и капролактама. В отличие от исходного ПА-6, нанокомпозиты деструктируют с образованием коксового остатка, количество которого зависит от вида модификатора. Наличие коксового остатка говорит о сложном характере процесса термодеструкции нанокомпозитов. Сложность процесса термодеструкции может быть результатом того, что органоглины играют роль инициатора коксообразования вследствие оказываемых ими барьерных и блокирующих эффектов на летучие продукты термодеструкции и с изменением энтропии цепей макромолекул поверхностных слоев нанокомпозитов [13].

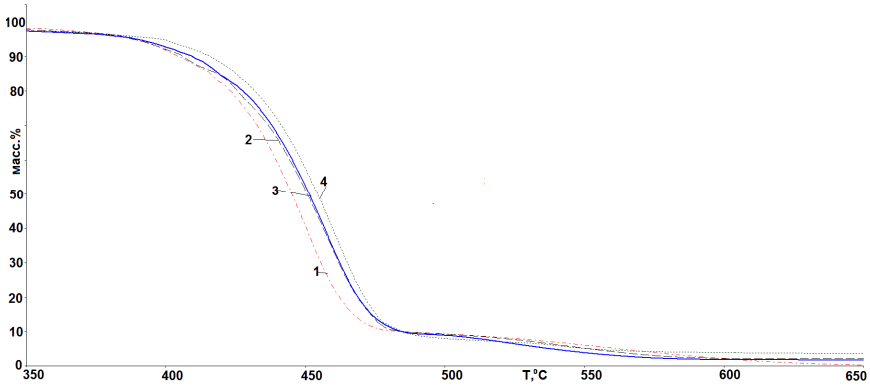


Рис. 4. ТГ кривые полиамида-6 (1) и нанокомпозитов: ПА-6/ММТ+капролактам (2), ПА-6/ММТ+катапав (3), ПА-6/ММТ (4), полученные при нагревании 10 ºС на воздухе

Таким образом, в результате проведенных исследований выявлено, что на огнестойкость и термические свойства полиамид-6/слоистосиликатных нанокомпозитов значительное влияние оказывает природа органомодификаторов монтмориллонита. Показана перспективность использования в качестве органомодификатора для получения органоглины смеси капролактама и катапава.

Библиография

1. 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.

2. Zilg C., Reichert P., Dietsche F., Engelhardt T., Mulhaupt R. Polymer and rubber nanocomposites based upon layered silicates // Kunstoffe. 1998. V. 88. P. 1812.

3. Giannelis E.P. Polymer layered silicate nanocomposites // Adv. Mater. 1996. V. 8. P. 29.

4. Bojemueller E., Nennemann A., Lagaly G. Enhanced pesticide adsorption by thermally modified bentonites // Applied Clay Science. 2001. V. 18, № 5–6. P. 277–284.

5. Frisch H.L., Mark J.E. Nanocomposites prepared by threading polymer chains through zeolites, mesoporous silica or silica nanotubes // Chemistry of Materials. 1996. V. 8, № 8. P. 1735–1738.

6. Саммерс Дж., Уилчи У., Даниэлс Ч. Поливинилхлорид. СПб., 2007. 728 с.

7. Babrauskas V., Wetterlund I. Testing of furniture composites in the cone calorimeter: a new specimen preparation method and round robin results // Fire Safety Journal. 1998. V. 30, № 2. P. 179–194.

8. Babrauskas V. Specimen heat fluxes for bench-scale heat release rate testing // Fire and Materials. – 1995. V. 19, № 6. P. 243–252.

9. Gilman J.W. Flammability and thermal stability studies of polymer layered-silicate (clay) nanocomposites // Applied Clay Science. 1999. V. 15, № 1–2. P. 31–49.

10. Theng B.K.G. Formation and properties of clay-polymer complexes. Amsterdam-Oxford-New York: Elsevier, 1979. 362 p.

11. 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.

12. 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.

13. Reddy M.M., Rahul K., Gupta S.N. Structure-property relationship of melt intercalated maleated polyethylene nanocomposites // Korea-Australia Rheology Journal. 2007. V. 19, №. 3. P. 133–139.

УДК 669.017

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТИ НАНОНАПОЛНИТЕЛЯ НА СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ ПОЛИАМИД-6/ФУЛЛЕРЕН

[*]Козлов Г.В.[1], Яхьяева Х.Ш.[2], Магомедов Г.М. [3], Микитаев А.К.[1]

[1]Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова
[2]Дагестанский государственный аграрный университет
[3]Дагестанский государственный педагогический университет

[*]i_dolbin@mail.ru

Для нанокомпозитов полиамид-6/фуллерен C_{60} обнаружен эффект дальнодействия поверхности нанонаполнителя, который распространяется на расстояния, на порядок превышающие размер частиц нанонаполнителя. Указанный эффект определяет основные свойства полимерных нанокомпозитов. Со структурной точки зрения расстояние дальнодействия равно толщине межфазного слоя в полимерных нанокомпозитах.

Ключевые слова: нанокомпозит, фуллерен, дальнодействие, межфазный слой, степень усиления.

THE NANOFILLER SURFACE INFLUENCE ON PROPERTIES OF NANOCOMPOSITES POLYAMIDE-6/FULLERENE

Kozlov G.V.[1], Yakh'yaeva Kh.Sh.[2], Magomedov G.M.[3], Mikitaev A.K.[1]

[1]Kabardino-Balkarian State University
[2]Dagestansky State Agrarian University
[3]Dagestansky State Pedagogical University

For nanocomposites polyamide-6/fullerene C_{60} nanofiller surface remote action effect was found, which extends to distances, exceeding on the order of magnitude nanofiller particles size. The indicated effect defines polymer nanocomposites main properties. From the structural point of view the remote action distance is equal to interfacial layer thickness in polymer nanocomposites.

Keywords: nanocomposite, fullerene, remote action, interfacial layer, reinforcement degree.

Введение

В настоящее время хорошо известно [1, 2], что в полимерных нанокомпозитах, наполненных углеродными нанотрубками, действие поверхности нанонаполнителя на структуру полимерной матрицы распространяется на большие расстояния, намного превышающие размеры самого нанонаполнителя. Так, в нанокомпозитах эпоксиполимер/углеродные нанотрубки это расстояние варьируется в пределах 210–2280 нм при диаметре углеродных нанотрубок 50 нм, увеличиваясь по мере снижения содержания нанонаполнителя в интервале 0,1–0,001 масс. % [2].

Существует несколько теоретических моделей описанного выше эффекта. Так, авторы [3] предположили, что небольшие ориентированные области полимерной матрицы у поверхности нанонаполнителя влияют на состояние соседних областей и стремятся ориентировать в них цепи полимера. В результате происходит перенос этого влияния от точки к точке, что вызывает распространение ориентированного слоя в полимерном нанокомпозите на значительное расстояние от поверхности нанонаполнителя. По существу аналогичный физический смысл имеет слоевая модель межфазного слоя в полимерных композитах (нанокомпозитах) [4], где число слоев определяется структурой поверхности нанонаполнителя, характеризуемой ее фрактальной размерностью. Целью настоящей работы является исследование влияния эффекта дальнодействия поверхности нанонаполнителя на такие важные показатели нанокомпозитов любого типа, как уровень межфазной адгезии и степень усиления.

Эксперимент

В качестве матричного полимера использован полиамид-6 (ПА-6), характеристическая вязкость которого в растворе муравьиной кислоты составляет 0,6–0,8 дл/г. В качестве нанонаполнителя использован фуллерен C_{60} (чистота 99,9 %). Нанокомпозиты ПА-6/C_{60} получены полимеризацией in situ методом анионной полимеризации. Содержание C_{60} варьировалось в пределах 0,001-0,080 масс. % [5].

Механические характеристики в испытаниях на сжатие определены на испытательной машине UTS 10 («UTStestsysteme», ФРГ) с использованием образцов в форме цилиндра диаметром 8–9 и высотой 9–12 мм. Испытания выполнены при температуре 293 К и скорости ползуна 1 мм/мин [5].

Результаты и обсуждение

В настоящей работе слой полимерной матрицы, испытывающей действие поверхности нанонаполнителя, будет рассматриваться как межфазная область, чьи структура и свойства отличаются от аналогичных характеристик объемной полимерной матрицы. Как показано экспериментально с применением наноскопических методов [6], модуль упругости межфазных областей превышает соответствующий показатель объемной полимерной матрицы примерно в 8 раз и только на 30 % ниже модуля упругости нанонаполнителя. Это позволяет рассматривать межфазные области как армирующий элемент структуры нанокомпозита наряду с собственно нанонаполнителем. Такая трактовка дает возможность записать следующее перколяционное соотношение [7]:

$$\frac{E_н}{E_м} = 1 + 11\left(\varphi_н + \varphi_{мф}\right)^{1,7}, \tag{1}$$

где $E_н$ и $E_м$ – модули упругости нанокомпозита и матричного полимера соответственно (отношение $E_н/E_м$ принято называть степенью усиления нанокомпозита), $\varphi_н$ и $\varphi_{мф}$ – относительное объемное содержание нанонаполнителя и межфазных областей соответственно.

Величину $\varphi_н$ можно определить согласно хорошо известной формуле [7]:

$$\varphi_н = \frac{W_н}{\rho_н}, \tag{2}$$

где $W_н$ – массовое содержание нанонаполнителя, $\rho_н$ – его плотность, которая для наночастиц определяется следующим образом [7]:

$$\rho_н = 188\left(D_ч\right)^{1/3}, \text{кг/м}^3, \tag{3}$$

где $D_ч$ – диаметр исходной частицы нанонаполнителя, который дается в нм.

Диаметр агрегатов частиц исходного нанонаполнителя $D_{агр}$ можно рассчитать с помощью следующего уравнения [8]:

$$k(r)\lambda = \left[\left(\frac{0{,}251\pi D_{агр}^{1/3}}{W_н}\right)^{1/3} - 2\right]\frac{D_{агр}}{2}, \tag{4}$$

где $k(r)$ – параметр агрегации, λ – расстояние между исходными частицами нанонаполнителя в нанокомпозите.

Подробная методика определения параметра $k(r)\lambda$ изложена в работе [8]. Оценки, согласно уравнению (4), показали увеличение $D_{агр}$ от 53 до 565 нм в интервале $W_н$=0,001–0,080 масс. % для рассматриваемых нанокомпозитов.

При рассмотрении агрегативной устойчивости в дисперсных системах предложено следующее выражение [9]:

$$\sigma_m = \gamma\frac{kT}{a^2}, \tag{5}$$

где σ_m – поверхностная энергия, $\gamma\approx10$ – безразмерная константа, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, a – размер структурной единицы.

Уравнение (5) имеет размерность поверхностного натяжения и фактически представляет собой характерную энергию тепловой подвижности, отнесенную к поверхности структурной единицы. Самопроизвольное диспергирование становится возможным (микрогетерогенная система устойчива), если выражение (5) превышает поверхностную энергию порядка 0,01–0,10 Дж/м^2 в системе (энергетический выигрыш от участия частицы в тепловом движении превышает затраты энергии при увеличении площади межфазной границы) [9].

Уравнение (5) получено при условии 100 %-го содержания дисперсных частиц ($\varphi_н$=1,0), и поэтому для нанокомпозитов, имеющих малое содержание таких частиц, требуется модификация этого уравнения следующего вида:

$$\sigma_m = \gamma\frac{kT}{a^2\varphi_н^{агр}}, \tag{6}$$

где $\varphi_н^{агр}$ – порог агрегативной устойчивости нанонаполнителя на шкале его концентраций.

Оценка величины $\varphi_н^{агр}$, согласно уравнению (6), при наименьшем диаметре агрегатов C_{60} $D_{агр}$=53 нм, $\sigma_т$=0,01 Дж/м^2 и T=413 К (температура полимеризации ПА-6 [5]) дала величину 0,0020 или, согласно уравнениям (2) и (3), $W_н$=0,00142 масс. %. Это означает, что C_{60} не подвергается агрегации только при $W_н$=0,001 масс. % и, следовательно, при этом значении $W_н$ $D_{агр}$=$D_ч$=53 нм. Затем из уравнения (1), используя экспериментальные величины $E_н$ и $E_м$ [5], можно рассчитать значения $\varphi_{мф}$, которые для рассматриваемых нанокомпозитов ПА-6/C_{60} варьируются в пределах 0,0825–0,0475 при изменении $\varphi_н$=(1,8– 144)×10^{-5}. Следовательно, отношение $\varphi_{мф}/\varphi_н$ изменяется в интервале 4583–33 для $W_н$=0,001–0,080 масс. %. Такое большое различие величин $\varphi_{мф}$ и $\varphi_н$ объясняет необходимость использования первого из указанных структурных параметров при определении степени усиления нанокомпозитов в уравнении (1).

Уровень межфазной адгезии в нанокомпозитах можно охарактеризовать безразмерным параметром b_α, который оценивался с помощью следующего уравнения [7]:

$$\frac{E_н}{E_м} = 1 + 11\left(c\varphi_н b_\alpha\right)^{1,7}, \qquad (7)$$

где c – постоянный коэффициент, равный ~ 1,1 для дисперсного нанонаполнителя.

Параметр b_α дает не только количественную, но и качественную градацию уровня межфазной адгезии. Так, условие b_α=0 означает отсутствие межфазной адгезии, b_α=1,0 определяет совершенную (по Кернеру) адгезию, а критерий b_α>1,0 дает условие реализации эффекта наноадгезии [7]. Оценки, согласно уравнению (7), показали вариацию b_α=4165–36 в указанном интервале $W_н$ для нанокомпозитов ПА-6/C_{60}. Цитированные выше значения b_α предполагают очень высокий уровень межфазной адгезии для $W_н$ порядка нескольких сотых масс. %, но при $W_н$≈0,1 масс. % параметр b_α принимает типичные для дисперсно-наполненных полимерных нанокомпозитов значения порядка 10 [7].

Отметим примерное равенство величин $\varphi_{мф}/\varphi_н$ и b_α, чего следовало ожидать: чем выше уровень межфазной адгезии, тем сильнее дальнодействие поверхности нанонаполнителя. На рис. 1 приведено сравнение параметров b_α и $\varphi_{мф}/\varphi_н$, которое подтверждает их примерное равенство.

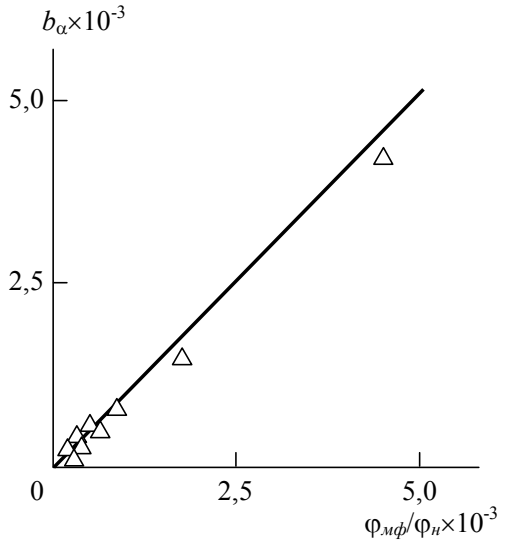


Рис. 1. Зависимость параметра b_α от отношения относительных объемных долей межфазных областей и нанонаполнителя $\varphi_{мф}/\varphi_н$ для нанокомпозитов ПА-6/C_{60}. Прямая линия дает соотношение 1:1

Как известно [10], в теории наноматериалов основной акцент делается на решающей роли многочисленных поверхностей раздела как основе для существенного изменения их свойств путем модификации структуры. В соответствии с этими принципами размер зерен L в наноматериалах определялся в интервале нескольких нанометров, т.е. в интервале, где доля поверхностей раздела $\varphi_{разд}$ в общем объеме материала составляет примерно 50 % и более. Очевидно, эти общие принципы должны быть справедливы и в случае полимерных нанокомпозитов.

В работе [10] было показано, что относительную долю поверхностей раздела $\varphi_{разд}$ можно определить следующим образом:

$$\varphi_{разд} = \frac{3s}{L}, \tag{8}$$

где s – ширина приграничной области, L – размер зерна.

Очевидно, что в случае дисперсно-наполненных полимерных нанокомпозитов в качестве s следует принять толщину межфазного слоя $l_{мф}$ на границе раздела нанонаполнитель – полимерная матрица, а в качестве L – диаметр частиц (агрегатов частиц) нанонаполнителя $D_ч$ ($D_{агр}$). Величину $l_{мф}$ можно определить с помощью следующего уравнения [7]:

$$\varphi_{мф} = \varphi_н \left[\left(\frac{R_{агр} + l_{мф}}{R_{агр}} \right)^3 - 1 \right], \tag{9}$$

где $R_{агр}$ – радиус агрегата исходных частиц нанонаполнителя.

Оценки, согласно уравнению (8), показали, что величина $\varphi_{разд}$ для рассматриваемых нанокомпозитов варьируется в пределах 23,4–2,7. Если учесть, что для наноматериалов минимальным условием является критерий $\varphi_{разд}$=0,5, то нанокомпозиты ПА-6/C_{60} можно рассматривать как «супернанокомпозиты». На рис. 2 приведена зависимость b_α от $\varphi^3_{разд}$ (такая форма этой зависимости выбрана с целью ее линеаризации), которая показала быстрый рост b_α по мере увеличения $\varphi_{разд}$, что аналитически описывается следующей эмпирической формулой:

$$b_\alpha = 0{,}309\varphi^3_{разд}. \tag{10}$$

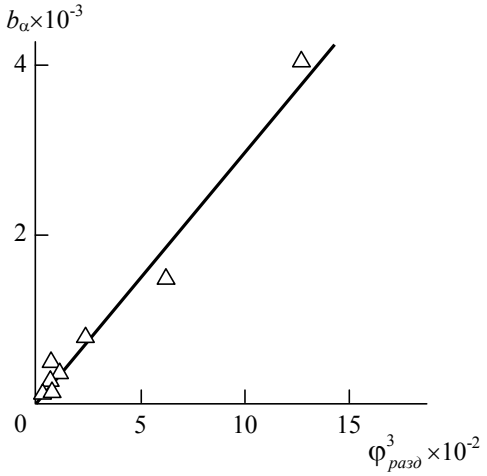


Рис. 2. Зависимость параметра b_α от доли поверхностей раздела $\varphi_{разд}$ для нанокомпозитов ПА-6/C_{60}

Отметим один важный аспект, непосредственно влияющий на степень усиления нанокомпозитов ПА-6/C_{60}. Оценки, согласно уравнению (9), показали увеличение $l_{мф}$ от 414 до 632 нм в интервале $W_н$=0,001–0,080 масс. %, т.е. усиление эффекта дальнодействия поверхности нанонаполнителя по мере роста содержания нанонаполнителя. Эти оценки хорошо согласуются с полученными для нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки [1, 2]. Однако относительное дальнодействие, которое можно выразить как отношение $l_{мф}/\lambda$, где λ – расстояние между агрегатами частиц нанонаполнителя, снижается по мере роста $W_н$. Величину λ можно рассчитать следующим образом [7]:

$$\lambda = \left[\left(\frac{4\pi}{3\varphi_н} \right)^{1/3} - 2 \right] \frac{D_{агр}}{2}. \tag{11}$$

Увеличение $W_н$ приводит к сильной агрегации C_{60}, что выражается в повышении $D_{агр}$ от 53 до 565 нм в рассматриваемом интервале $W_н$, и это отражается сильным ростом λ и снижением относительного дальнодействия $l_{мф}/\lambda$. Указанное обстоятельство определяет уменьшение степени усиления нанокомпозитов ПА-6/C_{60}, что графически показано на рис. 3.

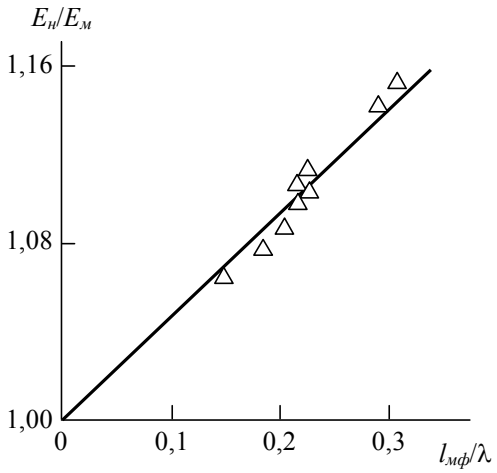


Рис. 3. Зависимость степени усиления $E_н/E_м$ от относительного дальнодействия поверхности нанонаполнителя $l_{мф}/\lambda$ для нанокомпозитов ПА-6/C_{60}

Выводы

Таким образом, результаты настоящей работы продемонстрировали, что в нанокомпозитах полиамид-6/фуллерен C_{60} наблюдается эффект дальнодействия поверхности нанонаполнителя на структуру полимерной матрицы, который распространяется на расстояния, на порядок превышающие размер самого нанонаполнителя. Этот эффект определяет такие важные характеристики нанокомпозитов, как уровень межфазной адгезии и степень усиления. Со структурной точки зрения, расстояние дальнодействия равно толщине межфазного слоя в полимерном нанокомпозите.

Библиография

1. Cadek M., Coleman J.M., Ryan K.P., Nicolosi V., Bister G., Fonseca A., Nady J.B., Szostak K., Beguin F., Blau W.J. Reinforcment of polymers with carbon nanotubes: the role of nanotube surface area // Nano Lett. 2004. V. 4, № 2. P. 353–356.

2. Комаров Б.А., Джавадян Э.А., Иржак В.И., Рябенко А.Г., Лесничая В.А., Зверева Г.И., Крестинин А.В. Эпоксиаминные композиты со сверхмалыми концентрациями однослойных углеродных нанотрубок // Высокомолек. соед. А. 2011. Т. 53, № 6. С. 897–905.

3. Свистков А.Л., Комар Л.А., Heinrich G., Lauke B. Моделирование процесса формирования слоев ориентированного полимера около частиц наполнителя в полимерных нанокомпозитах // Высокомолек. соед. А. 2008. Т. 50, № 5. С. 903–910.

4. Козлов Г.В., Яновский Ю.Г., Яхьяева Х.Ш., Магомедов Г.М. Слоевая структура межфазных областей в полимерных композитах и нанокомпозитах // Нанотехнологии в строительстве. 2012. № 4. С. 28–35.

5. Зуев В.В., Иванова Ю.Г. Полимерные нанокомпозиты на основе полиамида-6, модифицированного фуллероидными наполнителями // Высокомолек. соед. А. 2011. Т. 53, № 5. С. 733–738.

6. Яновский Ю.Г., Козлов Г.В., Карнет Ю.Н. Фрактальное описание значимых наноэффектов в среде полимерных композитов с наноразмерными наполнителями. Агрегация, межфазные взаимодействия, усиление // Физическая мезомеханика. 2012. Т. 15, № 9. С. 21–34.

7. Микитаев А.К., Козлов Г.В., Заиков Г.Е. Полимерные нанокомпозиты: многообразие структурных форм и приложений. М.: Наука, 2009. 278 с.

8. Козлов Г.В., Заиков Г.Е., Стоянов О.В., Кочнев А.М. Дисперсно-наполненные полимерные нанокомпозиты. Казань: КНИТУ, 2012. 128 с.

9. Смирнов В.А., Королев Е.В., Альбакасов А.И. Размерные эффекты и топологические особенности наномодифицированных композитов // Нанотехнологии в строительстве. 2011. № 4. С. 17–27.

10. Андриевский Р.А. Наноматериалы: концепция и современные проблемы // Российский химический журнал. 2002. Т. 46, № 5. С. 50–56.

УДК 669.017

ВЛИЯНИЕ ТИПА ПЕРЕРАБОТКИ СМЕСЕЙ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТ/ ПОЛИБУТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТ НА ИХ УДАРНУЮ ВЯЗКОСТЬ

[*]Микитаев М.А.[1,2], Яхьяева Х.Ш.[3], Козлов Г.В.[1]

[1]Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова
[2]ЗАО «МАКПОЛИМЕР»
[3]Дагестанский государственный педагогический университет

[*]mikitaev@mail.ru

Исследовано поведение смесей ПЭТФ/ПБТФ, полученных разными способами, в процессе ударных испытаний. Показано, что способ получения образцов указанных смесей влияет на их структуру, что приводит к изменению взаимодействий между компонентами. Этот эффект определяет более чем трехкратное изменение ударной вязкости рассматриваемых смесей.

Ключевые слова: полиэтилентерефталат, полибутилентерефталат, смесь, взаимодействия, ударная вязкость.

THE BLENDS POLYETHYLENE TEREPHTHALATE/POLYBUTYLENE TEREPHTHALATE PROCESSING TYPE INFLUENCE ON THEIR IMPACT TOUGHNESS

Mikitaev M.A., Yakh'yaeva Kh.Sh., Kozlov G.V.

[1]Kabardino-Balkarian State University
[2]ZAO «MAKPOLIMER»
[3]Dagestansky State Pedagogical University

PET/PBT blends, processed by different modes, behavior in impact tests process has been studied. It has been shown that the indicated blends samples processing mode influences their structure, that results in interactions between their components change. This effect is defined more than three-fold change of the considered blends impact toughness.

Keywords: polyethylene terephthalate, polybutylene terephthalate, blend, interactions, impact toughness.

Введение

Полимерные смеси представляют большой практический и теоретический интерес, поскольку позволяют получать новые полимерные материалы, обладающие желательными свойствами, не прибегая к синтезу новых полимеров. Полиэтилентерефталат (ПЭТФ) и полибутилентерефталат (ПБТФ) используются много лет в качестве конструкционных материалов, обладающих многими полезными свойствами. Смеси ПЭТФ/ПБТФ вызывают особый интерес в силу их хороших химических, механических и термических свойств, что дает широкую перспективу их практического применения. В работе [1] были исследованы указанные смеси, полученные двумя методами: непосредственно инжекционным литьем и сначала экструзией, а затем инжекционным литьем. Было показано, что эти методы дают смеси с сильно различающимися свойствами. Целью настоящей работы является исследование причин этого сильного различия свойств для двух методов получения смесей ПЭТФ/ПБТФ [1].

Эксперимент

Использованы полимеры промышленного производства: ПЭТФ марки 9921W фирмы Eastman Chemicals и ПБТФ марки Vestodur X7085 фирмы Degusa Huls AG. Смеси ПЭТФ/ПБТФ получены двумя методами: первый является инжекционным литьем с использованием машины Engel ES 80/20 HLS с отношением длина/диаметр шнека L/D=18 и D=22 мм, второй в качестве первой стадии использовал экструзию на приборе Fairex с L/D=24 и D=25 мм и последующее инжекционное литье на машине Engel. Температура переработки составляла 498–528 К для инжекционного литья и 453–513 К для экструзии. Давление составляло 90 и 30 МПа соответственно. Получены смеси ПЭТФ/ПБТФ с содержанием ПБТФ 0, 5, 10, 20, 30, 50 и 75 масс. % [1].

Ударные испытания по методу Шарпи выполнены на ударном маятнике INSTRON-PWS, а микротвердость по Бринелю определена на твердометре HPK8206 [1].

Результаты и обсуждение

Ударные испытания показали, что ударная вязкость A_p смесей ПЭТФ/ПБТФ, полученных двумя указанными способами, сильно различается – полученные только инжекционным литьем образцы имеют значения A_p примерно в 3,5 раза ниже, чем аналогичные образцы, полученные экструзией и затем инжекционным литьем. Рассмотрим причины столь большого различия более подробно.

Следует предположить, что указанные различия обусловлены изменением уровня взаимодействия полимерных компонентов смеси, поскольку ПЭТФ и ПБТФ имеют разные температуры плавления $T_{пл}$ (527,3 и 498,2 К соответственно [1]), но увеличение содержания ПБТФ в смеси резко снижает ее $T_{пл}$, которая приближается к соответствующей величине для ПБТФ. Оценить указанный уровень можно с помощью параметра взаимодействия Флори – Хаггинса χ_1 [2], который оценивается применением следующего уравнения [3]:

$$D_f = 1{,}50 + 0{,}45\chi_1, \tag{1}$$

где D_f – фрактальная размерность макромолекулярного клубка полимера.

Для определения размерности D_f сначала оценим фрактальную размерность структуры полимера d_f с помощью уравнения [4]:

$$\frac{H_B}{\sigma_T} = \left[0{,}07 + 0{,}6\ln\left(\frac{3d_f}{3-d_f}\right)\right], \tag{2}$$

где H_B – микротвердость по Бринелю, σ_T – предел текучести.

Затем можно определить величину D_f согласно уравнению для линейных полимеров [5]:

$$D_f = \frac{d_f}{1{,}5}\cdot \tag{3}$$

На рис. 1 приведены зависимости параметра взаимодействия Флори – Хаггинса χ_1 от состава рассматриваемых смесей для двух методов их получения. Как можно видеть, экструзия и последующее инжекционное литье дают ожидаемую монотонную зависимость $\chi_1(C_{ПБТФ})$, которая включает и данные для исходных полимеров, тогда как только инжекционное литье резко снижает уровень взаимодействия компонентов в смесях ПЭТФ/ПБТФ. Следует ожидать, что именно этот фактор определяет различие механических свойств смесей ПЭТФ/ПБТФ, особенно ударной вязкости, при использовании указанных методов их переработки.

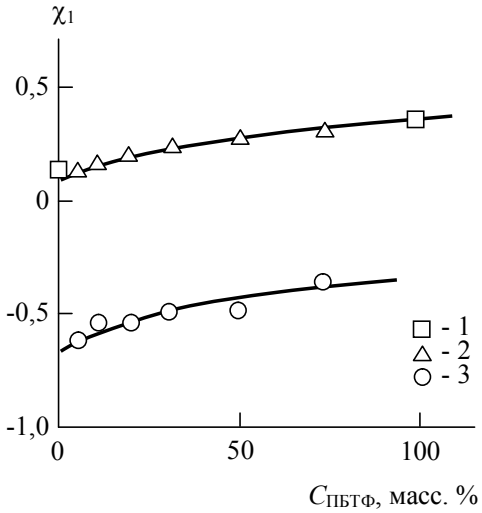


Рис. 1. Зависимости параметра взаимодействия Флори – Хаггинса χ_1 от содержания ПБТФ $C_{ПБТФ}$ в смесях ПЭТФ/ПБТФ для исходных полимеров (1) и образцов, полученных экструзией и инжекционным литьем (2) и только инжекционным литьем (3)

Для подтверждения этого предположения на рис. 2 приведена зависимость ударной вязкости A_p от параметра взаимодействия Флори – Хаггинса χ_1 для рассматриваемых смесей. Указанная зависимость линейна и демонстрирует рост A_p по мере увеличения χ_1. Характерно, что для смесей, полученных только инжекционным литьем, наблюдаются отрицательные значения χ_1, а для полученных экструзией и последующим инжекционным литьем – только положительные значения χ_1 в интервале 0,133–0,296. Как известно [2], величина χ_1 для хороших растворителей варьируется в пределах 0,2–0,3, что хорошо согла-

суется с указанным выше интервалом χ_1 для смесей с двухстадийным получением, который показан на рис. 2 заштрихованной областью. Это соответствие предполагает, что предварительная экструзия обеспечивает смесям ПЭТФ/ПБТФ хорошую совместимость. Применение только инжекционного литья смещает величину χ_1 для этих смесей в область отрицательных значений, где при χ_1<–0,5 совместимость невозможна [2].

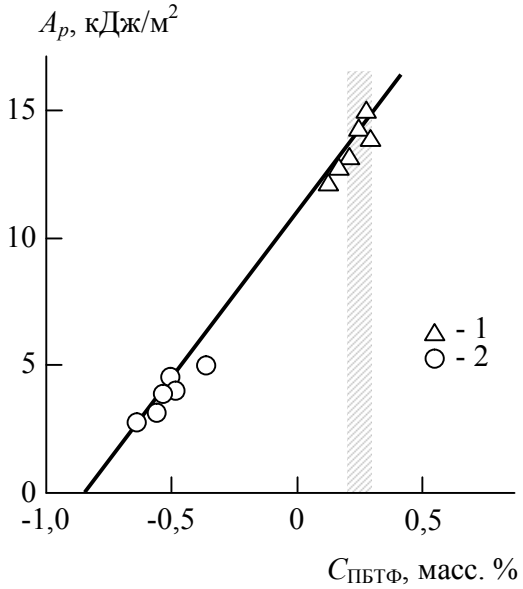


Рис. 2. Зависимость ударной вязкости A_p от параметра взаимодействия Флори – Хаггинса χ_1 для смесей ПЭТФ/ПБТФ, полученных экструзией и инжекционным литьем (1) и только инжекционным литьем (2). Заштрихованная область указывает интервал χ_1 для совместимых полимеров

В рамках фрактального анализа число пересечений (контактов) макромолекулярных клубков $N_к$ определяется следующим образом [6]:

$$N_к \sim R_g^{2D_f - d}, \tag{4}$$

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

Полагая в первом приближении R_g=10 нм, можно оценить величину $N_к$ в относительных единицах. На рис. 3 приведена зависимость $A_p(N_к^{1/2})$ (такая форма зависимости выбрана с целью ее линеаризации) для рассматриваемых смесей. Как и следовало ожидать, увеличение числа контактов макромолекулярных клубков смесей полимеров приводит к росту их ударной вязкости. Экстраполяция к A_p=0 дает величину $N_к^{1/2}$≈0,35 или $N_к$≈0,123, что, согласно соотношению (4), означает D_f≈1,0. Величина D_f≈1,0 определяет полностью вытянутую полимерную макромолекулу, и это объясняет причину снижения величины A_p для полученных инжекционным литьем смесей, поскольку этот метод предполагает существенную ориентацию полимерных цепей [7]. Предварительная экструзия, образуя контакты (пересечения) макромолекулярных клубков смешиваемых полимеров, препятствует избыточной ориентации в процессе последующего инжекционного литья и сохраняет хороший уровень совместимости этих полимеров. Это предположение подтверждается данными рис. 4, где приведена зависимость $\chi_1(N_к^{1/2})$ для смесей ПЭТФ/ПБТФ, которая демонстрирует увеличение параметра взаимодействия Флори – Хаггинса χ_1 по мере роста $N_к$ вплоть до интервала χ_1=0,2–0,3, характеризующего хорошую совместимость компонентов полимерных смесей.

Рассмотрим причину увеличения параметра $N_к$ при экструзии смесей. По существу, это является хорошо известным эффектом повышения прочности на сдвиг аутогезионного соединения по мере увеличения продолжительности формирования этого соединения $t_к$. Как известно, и теория рептации [8], и фрактальный анализ [6] предсказывают повышение указанной прочности как функции $t_к^{1/4}$. При типичной продолжительности экструзии 5 мин (300 с) это приводит к росту $N_к$ примерно в 4,2 раза, что практически точно соответствует увеличению этого параметра для рассматриваемых смесей согласно уравнению (4) (см. рис. 3 и 4).

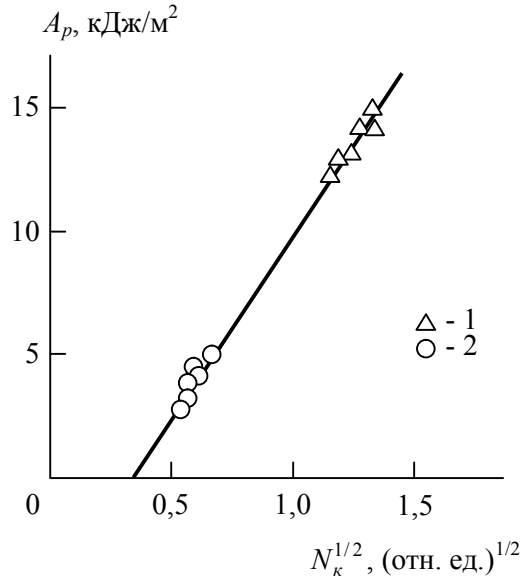


Рис. 3. Зависимость ударной вязкости A_p от числа пересечений (контактов) макромолекулярных клубков $N_к$ для смесей ПЭТФ/ПБТФ. Обозначения те же, что и на рис. 2

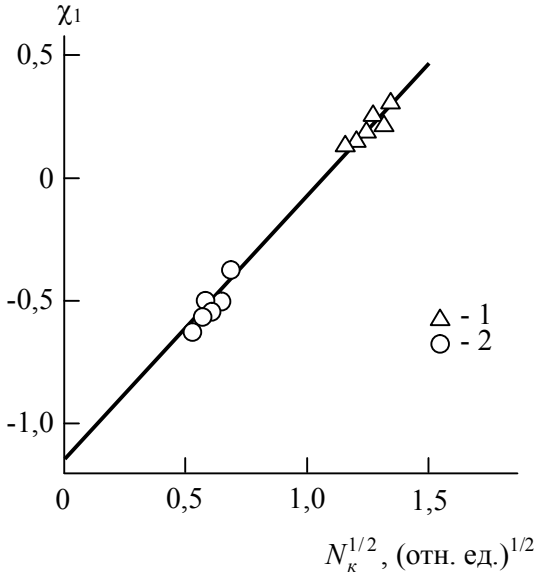


Рис. 4. Соотношение между параметром взаимодействия Флори – Хаггинса χ_1 и числом пересечений (контактов) макромолекулярных клубков $N_к$ для смесей ПЭТФ/ПБТФ. Обозначения те же, что и на рис. 2

Выводы

Таким образом, в настоящей работе предложено теоретическое обоснование экспериментально наблюдаемого большого различия механических свойств смесей ПЭТФ/ПБТФ при разных способах получения этих смесей. Применение только инжекционного литья существенно снижает уровень взаимодействия между компонентами смеси вследствие ориентационных эффектов. Предварительная обработка смесей в экструдере обеспечивает достаточно большое число пересечений (контактов) макромолекулярных клубков компонентов для нивелирования эффекта ориентации. Максимальная ударная вязкость смесей ПЭТФ/ПБТФ достигается в интервале значений параметра взаимодействия Флори – Хаггинса, соответствующего совместимым полимерам. Наиболее важным выводом настоящей работы является то, что совместимость полимеров может быть достигнута изменением структуры их макромолекулярных клубков.

Работа выполнена в рамках комплексного проекта по созданию высокотехнологичного производства при участии российского высшего учебного заведения, Договор ООО «Таннета» с Министерством Образования и науки Российской Федерации от 12 февраля 2013 года № 02.G25.31.0008 (Постановление Правительства РФ № 218).

Библиография

1. Szostak M. Mechanical and thermal properties of PET/PBT blends // Mol. Cryst. 2004. V. 416. № 2. P. 209–215.

2. Будтов В.П. Физическая химия растворов полимеров. СПб.: Химия, 1992. 384 с.

3. Kozlov G.V., Dolbin I.V., Zaikov G.E. The fractal physical chemistry of polymer solutions and melts. Toronto: New Jersey: Apple Academic Press, 2014. 316 p.

4. Джангуразов Б.Ж., Козлов Г.В., Микитаев А.К. Структура и свойства нанокомпозитов полимер/органоглина. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2013. 316 с.

5. Kozlov G.V., Temiraev K.B., Shustov G.B., Mashukov N.I. Modelling of solid state polymer properties at the stage of synthesis: fractal analysis // J. Appl. Polymer Sci. 2002. V. 85, № 6. P. 1137–1140.

6. Yakhyaeva Kh.Sh., Kozlov G.V., Magomedov G.M. Autohesion of amorphous polymers: a fractal model // Polymer Sci. Ser. D. Glues and Sealing Materials. 2013. V. 6, № 2. P. 93–95.

7. Калинчев Э.Л., Саковцева М.Б. Свойства и переработка термопластов. Л.: Химия, 1983. 288 с.

8. Boiko Yu.M., Prud'homme R.E. Strength development at the interface of amorphous polymers and their miscible blends, below the glass transition temperature // Macromolecules. 1998. V. 31, № 19. P. 6620–6626.

УДК 541.64:542.954

СИНТЕЗ ПОЛИЭФИРОВ НА ОСНОВЕ ОЛИГОСУЛЬФОНОВ, СОДЕРЖАЩИХ ДИХЛОРЭТИЛЕНОВУЮ ГРУППУ

Хараев А.М., Бажева Р.Ч., *Лукожев Р.В., Инаркиева З.И., Ошроева Р.З., Балаева С.М.

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

***rubenLaden@mail.ru**

Различными способами поликонденсации синтезированы ароматические полиэфиры блочного строения, содержащие дихлорэтиленовую группу. Исследованы некоторые физико-химические свойства полиэфиров. Показано, что полимеры обладают высокими показателями прочности, огнестойкости и термостойкости.

Ключевые слова: поликонденсация, полиэфир, дихлорэтиленовая группа, прочность, термостойкость, огнестойкость.

SYNTHESIS OF POLYETHERS ON THE BASIS OF OLIGOSULFONES, CONTAINING DICHLOROETHYLENE GROUP

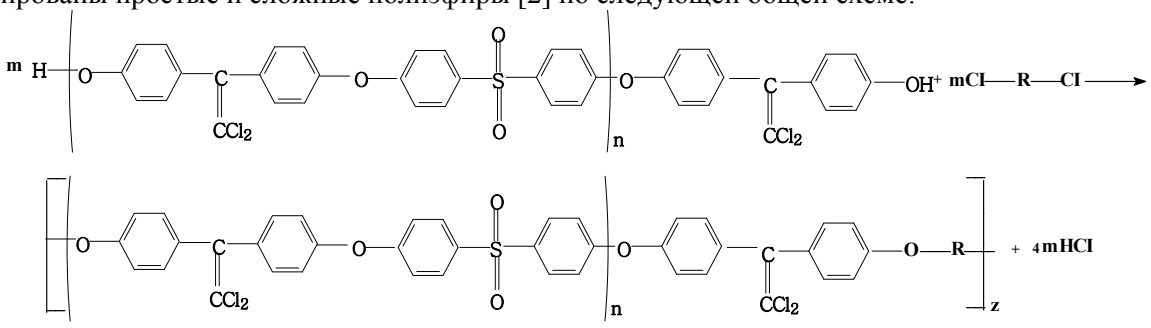
Kharaev A.M., Bazheva R.Ch., Lukozhev R.V., Inarkieva Z.I., Oshroeva R.S., Balaeva S.M.

Kabardino-Balkarian State University

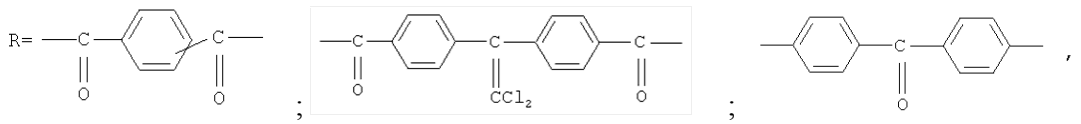
Aromatic polyethers of block structure containing dichloroethylene group are synthesized in different ways of polycondensation. Some physicochemical properties of polyethers are investigated. It is shown that polymers have a high level of durability, fire resistance and heat resistance.

Keywords: polycondensation, polyether, dichloroethylene group, strength, heat resistance, fire resistance.

Известно, что успешность протекания поликонденсации во многом определяется строением исходных веществ. Комбинируя различные сочетания двух или более мономеров, можно изменять в широких пределах многие физико-химические свойства данных полимеров. Анализ литературных источников показал, что для получения различных ароматических со- и блок-сополиэфиров чаще всего используют различные сочетания исходных бисфенолов. Возможен и другой вариант варьирования мономеров в полимерной цепи: использование двух и более олигомеров, содержащих остатки интересующих нас мономеров, в данном случае бисфенолов. Сочетанием структур олигосульфонов на основе 1,1-дихлор-2,2-ди(n-оксифенил)этилена и различных дигалогенидов и получением на их основе полиэфиров с ненасыщенной дихлорэтиленовой группой можно получить полимерные материалы, обладающие комплексом ценных свойств. С этой целью в настоящей работе синтезированы олигосульфоны различной степени конденсации [1]. С использованием этих олигомеров различными поликонденсационными методами синтезированы простые и сложные полиэфиры [2] по следующей общей схеме:



где



n = 1-20.

Некоторые закономерности и условия синтеза различных полиэфирсульфонов изучены в работе [3]. С учетом этих закономерностей и условий синтеза полисульфонарилаты (ПСА) получены акцепторно-каталитической поликонденсацией в среде дихлорэтана. В качестве кислотных компонентов использованы дихлорангидриды изо- и терефталевых кислот в эквимольных соотношениях (ДХАТ/ИК), а также дихлорангидрид 1,1-дихлор-2,2-ди(n-карбоксифенил)этилена (ХАЭТИК). Полисульфонкетоны (ПСК) получены высокотемпературной поликонденсацией в среде диметилацетамида (или диметилсульфоксида), а в качестве дигалогенида использован 4,4'-дифторбензофенон (ДФБФ).

Для подтверждения состава и строения данных ПСА и ПСК использованы элементный анализ, ИК-спектроскопия (рис. 1, 2), турбидиметрический анализ и ренгеноструктурный анализ. В ИК-спектрах полимеров присутствуют полосы поглощения, соответствующие простой (920–940 см$^{-1}$) и сложной (1200–1250, 1735, 1740 см$^{-1}$) эфирным связям, группе >C=CCl$_2$ (980 см$^{-1}$), сульфонильным группам олигосульфонов (560–570, 1150–1170, 1290, 1300, 1320 см$^{-1}$), кетогруппе (1665см$^{-1}$), Ar-Br (500–600 см$^{-1}$), что свидетельствует об образовании полимеров заданной структуры.

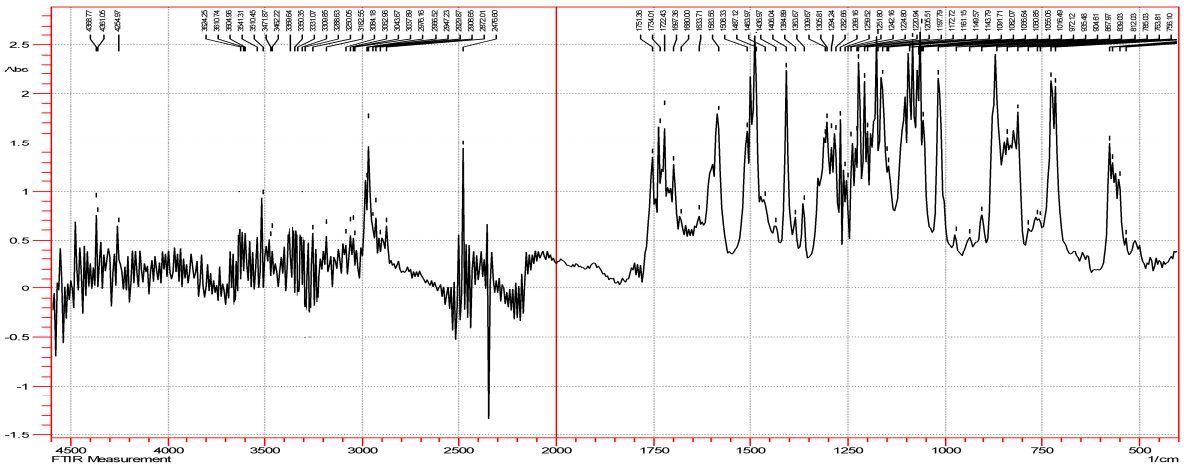


Рис. 1. ИК-спектр полисульфонарилата на основе ОС-1С-2 и ДХАТ/ИК

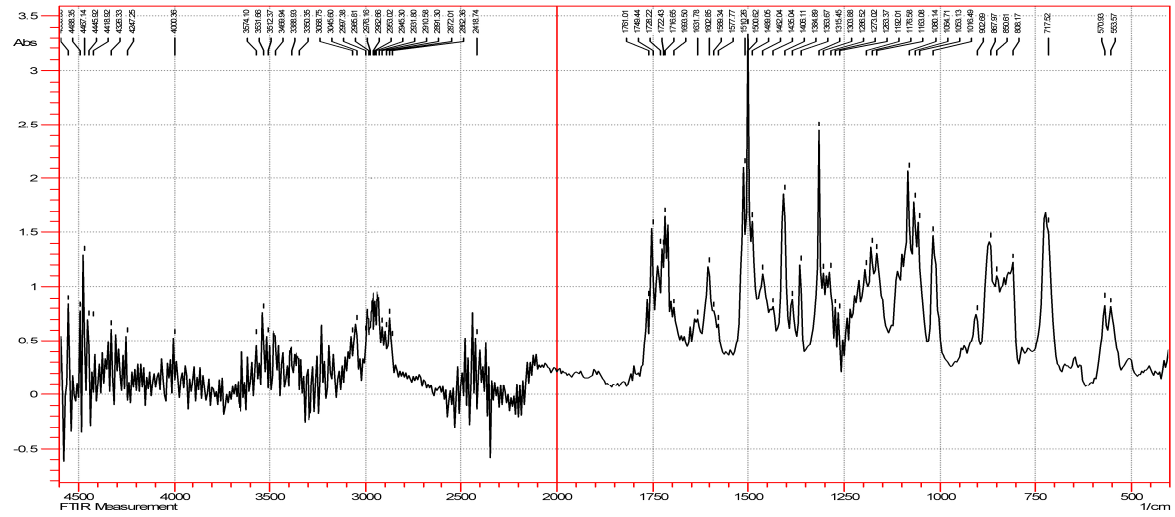


Рис. 2. ИК-спектр полисульфонкетона на основе ОС-1ТБС-2 и ХАЭТИК

Дифференциальные кривые турбидиметрического титрования свидетельствуют о том, что полученные полиэфиры характеризуются низкой полидисперсностью и различаются растворимостью в хлорированных органических растворителях. Нахождение порога коагуляции для ПСА и ПСК на основе олигомеров с n=20 по сравнению с полиэфирами на основе олигомеров с n=1 в области больших объемов осадителя свидетельствует о лучшей растворимости первых.

Для определения фазового состояния синтезированных полимеров были проведены рентгеноструктурные исследования. Исследования проводились на пленочных образцах с помощью дифрактометра ДРОН-6 в режиме шагового сканирования с длиной волны 1,54051 Aº.

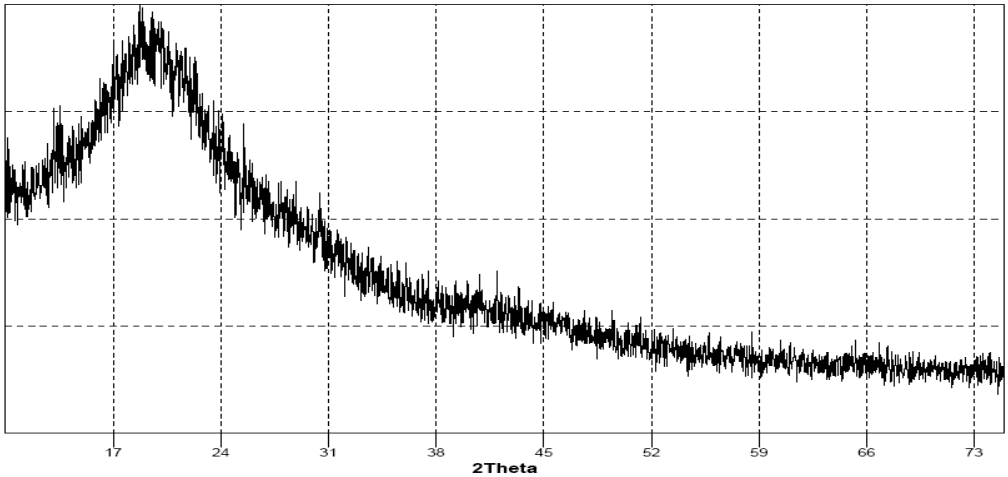


Рис. 3. Дифрактограмма ПСА на основе ОС-10С-2 и ХАЭТИК

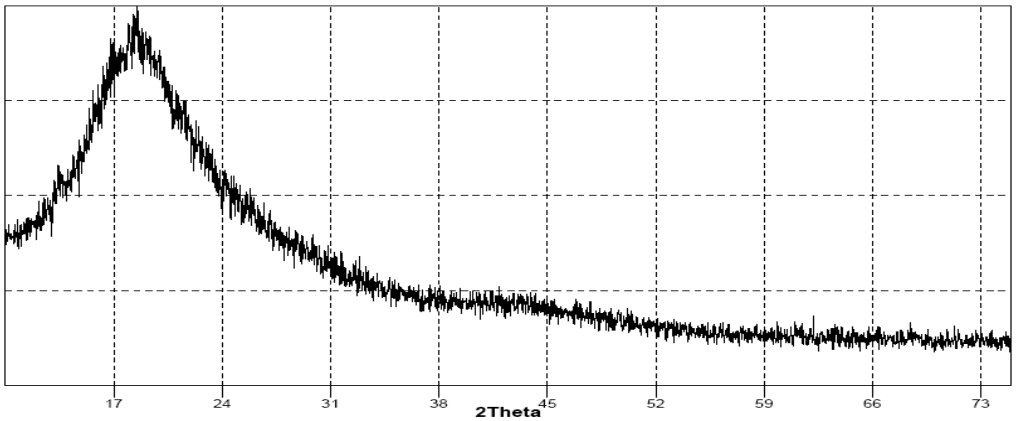


Рис. 4. Дифрактограмма ПСК на основе ОС-10С-2 и ДХБФ

Исследования показали, что пленки и порошки синтезированных полисульфонарилатов и полиэфирсульфонкетонов без дополнительной обработки обладают аморфной структурой. Рентгенограммы некоторых образцов представлены на рис. 3, 4.

Ниже в табл. 1 и 2 даны некоторые свойства синтезированных полиэфиров. Для сравнения свойств отметим, что в каждом ряду наблюдается рост степени конденсации исходных олигосульфонов, а разница между рядами полиэфиров – в исходном дигалогениде (ДХАТ/ИК, ХАЭТИК и ДФБФ). Общим для всех рядов является содержание в их структуре дихлорэтиленовой группы, что дает право сопоставить некоторые показатели этих полимеров.

Из табл. 1 можно заключить, что все полиэфиры получаются количественно и с достаточно высокими показателями приведенной вязкости, причем следует отметить, что с ростом длины исходных олигомеров вязкостные показатели возрастают. Вероятно, это связано с большей активностью коротких олигомеров. Эта закономерность справедлива для всех трех рядов полиэфиров.

В табл. 1 представлены значения $T_{ст.}$ и $T_{тек.}$ синтезированных полиэфиров, а на рис. 5 приведены примеры кривых ДСК (дифференциальной сканирующей калориметрии) для полимеров: полимеры на основе ОС-5С-2 и ДХАТ/ИК (а) и ОС-20С-2 и ДХАТ/ИК (б). Как и следовало ожидать, $T_{ст.}$ и $T_{тек.}$ блок-сополимеров зависят от количественного соотношения полисульфоновых полиарилатных блоков и от длины полисульфоновых блоков и находятся в интервале температур 171–220 и 310–340 ^{0}С соответственно. С увеличением содержания более термостойких полисульфоновых блоков на основе 1,1-дихлор-2,2-(4-оксифенил)этилена $T_{ст.}$ и $T_{тек.}$ полимеров возрастают.

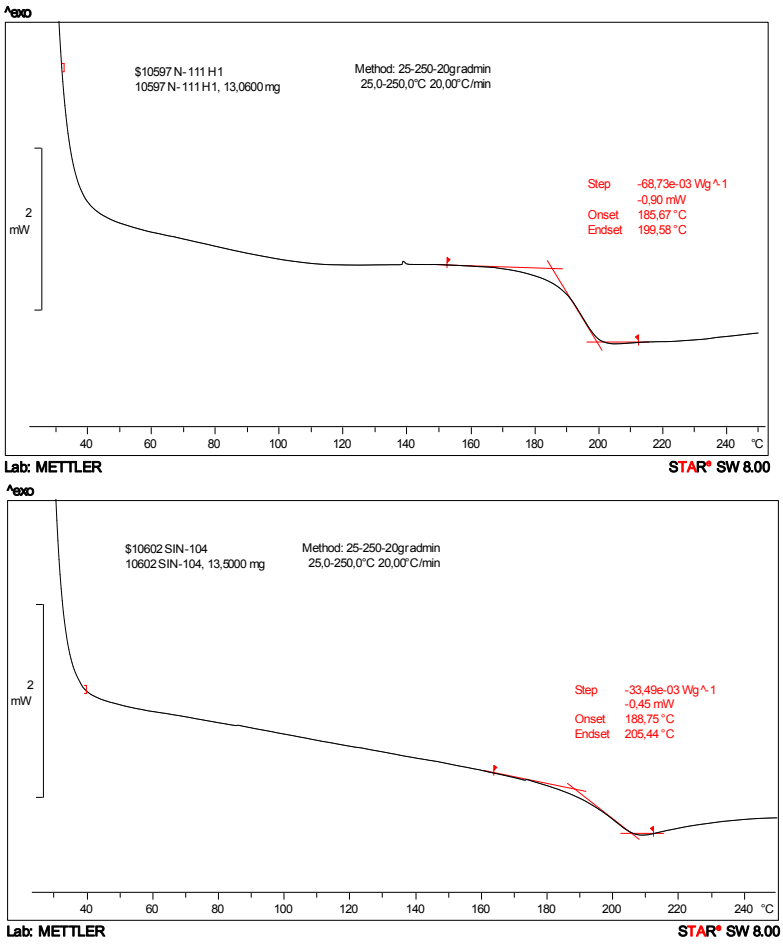


Рис. 5. Кривые ДСК для блок-сополимеров на основе:
ОС-5С-2 и ДХАТ/ИК (а); ОС-20С-2 и ДХАТ/ИК(б)

Наиболее высокие термомеханические свойства наблюдаются у полиэфиров на основе дихлорангидрида ХАЭТИК, что, вероятно, можно объяснить насыщением макроцепи как дополнительными бензольными кольцами, что может ужесточить их, так и введением дополнительных дихлорэтиленовых групп, способствующих образованию пространственных структур.

Таблица 1

Некоторые свойства блок-сополиэфиров

№№	Полиэфир	Выход, %	$\eta_{пр}$, дл/г	$T_{ст}$, °С	$T_{тек}$, °С
1	ОС-1С-2 + ДХАТ/ИК	97,0	0,95	171	310
2	ОС-5С-2 + ДХАТ/ИК	97,0	0,86	195	315
3	ОС-10С-2 + ДХАТ/ИК	96,0	0,69	203	317
4	ОС-20С-2 + ДХАТ/ИК	95,5	0,67	207	320
5	ОС-1С-2 + ХАЭТИК	98,0	1,13	185	324
6	ОС-5С-2 + ХАЭТИК	98,0	1,10	199	330
7	ОС-10С-2 + ХАЭТИК	97,5	1,02	213	336
8	ОС-20С-2 + ХАЭТИК	97,5	0,94	220	340
9	ОС-1С-2 + ДФБФ	98,0	1,40	184	320
10*	ОС-1С-2 + ДФБФ	98,0	1,20	183	320
11	ОС-5С-2 + ДФБФ	97,5	1,04	180	325
12	ОС-10С-2 + ДФБФ	96,0	0,95	186	333
13	ОС-20С-2 + ДФБФ	96,0	0,90	184	330
14**	Аналог	95,0–98,0	0,41–1,60	175–260	210–320

**Полиэфир получен в диметилсульфоксиде.*

***В качестве аналога взяты полиэфирсульфоны на основе диановых и фенолфталеиновых олигосульфонов и дихлорангидридов различных кислот [4].*

Анализ литературных данных по термической устойчивости полиарилатов и полисульфонов [5–7] показал, что химическая природа самого бисфенола не оказывает существенного влияния на начало термического разложения полимеров, и температура распада определяется только термостойкостью сложноэфирной связи. Следовательно, в полимерах, где содержание сульфоновых O=S=O групп преобладает над сложноэфирными арилатными –C(O)–O–, термостойкость выше. Увеличение термостойкости в этом случае авторы объясняют следующим образом. В области относительно низких температур деструкции (250–400 ºС) для поликонденсационных ароматических полимеров характерно протекание процессов ветвления и сшивания, приводящих в конечном итоге к образованию трехмерной структуры и изменению эксплуатационных характеристик полимеров [8]. Введение сульфоновых групп в макромолекулу несколько усиливает этот процесс за счет рекомбинации радикалов, образующихся при разрыве связи C–S. В сшитых структурах скорость дальнейшей деструкции понижается, возможно, в результате эффекта клетки. Во всяком случае, ингибирующая роль радикалов и замедление деструкции вследствие сшивания способствует сохранению ряда эксплуатационных свойств полимера, хотя при этом исходная химическая структура полимера и претерпевает изменения.

Термостойкость (термоокислительную деструкцию) полученных БСП исследовали с помощью метода термогравиметрического анализа в динамическом режиме нагревания. Исследования проводились на воздухе при скорости подъема температуры 10 ºС в минуту. При использовании этого метода, основанного на том, что химические превращения полимера сопровождаются тепловыми эффектами, возможно более точное определение температуры начала интенсивного химического разложения. Изменение химического строения полимеров при нагревании может быть связано как с их деструкцией, так и со структурированием, причем оба эти процесса, как правило, сосуществуют. Для всех синтезированных полимеров температура начала деструкции лежит в пределах 380–410 ºС, интенсивное разложение полимера начинается при температуре выше 450 ºС. Перегибы на кривых ТГА (а также наличие нескольких пиков на кривых ДТА) в области 475–575 ºС для различных полимеров свидетельствует о протекании сложных многоступенчатых процессов.

Можно предположить, что наряду с процессами деструкции полимеров одновременно происходят процессы сшивки по C=C-связям.

При изучении процессов термической деструкции одновременно с методом термогравиметрического анализа используется метод дифференциального термического анализа (ДТА), который регистрирует тепловые эффекты в результате различных процессов, протекающих в образце при различных температурах. Кривая ДТА позволяет обнаружить эндотермический или экзотермический процесс, установить тепловой эффект и определить температурный интервал процесса. Сравнение кривых ДТА показывает, что интенсивные окислительные процессы полученных полимеров протекают в интервале температур 500–600 °С для полисульфонарилатов на основе ОС-С-2 и ДХАТ/ИК, а также для полисульфонкетонов, и 550–600 °С для полимеров на основе ОС-С-2 и ХАЭТИК.

Температуру начала интенсивной термодеструкции определяли по пересечению касательных к двум ветвям термогравиметрической кривой. При этой температуре начинается разложение вещества с выделением летучих продуктов, что сопровождается изменением его массы.

В ряду полисулифонарилатов на основе олигосульфонов ОС-С-2 и дихлорангидридов изо- и терефталевых кислот термостойкость увеличивается с ростом длины исходных олигоэфиров, что хорошо заметно при сравнении 2 % потерь масс (табл. 2). Такая же закономерность наблюдается и в рядах полиэфиров на основе ОС-С-2 и дихлорангидрида ХАЭТИК, а также ОС-С-2 и ДХБФ. Это связано с увеличением молекулярной массы олигоэфиров, что делает их более близкими по свойствам полисульфону, который отличается высокой термостойкостью. Из литературы [9] известно, что полисульфонарилат на основе дианового олигосульфона с n =1 имеет температуру начала потери массы 372–375 ºС и интенсивного разложения 420–430 ºС. Быстрая потеря массы у полисульфонов наблюдается в области 500–550 ºС.

Ниже в табл. 2 даны результаты исследования термостойкости синтезированных полисульфонарилатов и полисульфонкетонов.

Таблица 2

Свойства блок-сополиэфиров

№№		ТГА, °С			КИ, %	$\sigma_{р}$, МПа	$\epsilon_{р}$, %
	Полиэфир	2 %	10 %	50 %			
1	ОС-1С-2+ДХАТ/ИК	405	455	570	40,0	94,0	5,8
2	ОС-5С-2+ДХАТ/ИК	408	459	572	41,0	90,5	5,4
3	ОС-10С-2+ ДХАТ/ИК	410	462	574	40,0	86,3	5,0
4	ОС-20С-2 + ДХАТ/ИК	418	471	577	41,5	85,4	4,3
5	ОС-1С-2+ ХАЭТИК	410	476	590	46,0	97,0	6,3
6	ОС-5С-2+ ХАЭТИК	412	480	594	46,0	96,0	6,1
7	ОС-10С-2+ ХАЭТИК	416	491	599	45,5	96,5	6,0
8	ОС-20С-2+ ХАЭТИК	420	490	603	46,0	95,3	5,8
9	ОС-1С-2+ ДФБФ	404	450	560	41,0	91,0	10,4
10*	ОС-1С-2+ ДФБФ	400	450	547	42,0	90,0	10,0
11	ОС-5С-2+ ДФБФ	407	460	545	40,5	91,0	12,4
12	ОС-10С-2+ ДФБФ	410	465	540	40,5	84,4	13,3
13	ОС-20С-2+ ДФБФ	410	460	535	41,5	80,0	13,7
14**	Аналог	330–400	400–450	500–535	30–37	57–84	11–30

**Полиэфир получен в диметилсульфоксиде.*

***В качестве аналога взяты полиэфирсульфоны на основе диановых и фенолфталеиновых олигосульфонов и дихлорангидридов различных кислот [4].*

Полисульфонарилаты на основе олигосульфонов ОС-С-2 и дихлорангидрида ХАЭТИК имеют более высокие значения термической стойкости по сравнению с полсульфонарилатами на основе олигосульфонов ОС-С-2 и эквимольной смеси ДХАТ/ИК, а также полисульфонкетонов на основе тех же олигомеров и ДФБФ. Вероятно, это объясняется тем, что блок-сополиэфиры на основе олигосульфонов ОС-С-2 и ХАЭТИК содержат дихлорэтиленовую группу и в остатке дигалогенида и уже при 200 ^{0}С и выше склонны к процессу структурирования, а полимеры сетчатой структуры проявляют высокую термостойкость. Именно этим объясняются высокие значения температур 10 %-й, особенно 50 %-й потери массы полиэфиров. Для всех полиэфиров начало термоокислительной деструкции находится при 400 ^{0}С и выше. Максимальные значения термостойкости проявили полиэфиры на основе ОС-20С-2 и ХАЭТИК.

Выбор областей применения полимера в значительной степени определяется его деформационно-прочностными свойствами [10–13]. В особенности это относится к материалам конструкционного назначения, какими являются, в частности, все синтезированные полимеры. С этой точки зрения оценка прочностных и деформационных свойств полученных полимеров различного строения и состава представлялась важной и необходимой.

Исследование деформационно-прочностных характеристик синтезированных ароматических полиэфирсульфонов и полиэфиркетонов показало, что они проявляют высокую разрывную прочность, и она находится на уровне 80–96,5–97,5 МПа. При этом полисульфонарилаты проявляют хрупкое разрушение, и относительное удлинение не достигает и 7 %. Большей пластичности достигают полисульфонкетоны, чьи относительные удлинения равны 10,0–13,7 %. При сравнительно одинаковых показателях удлинения в рядах с увеличением степени конденсации исходных олигосульфонов значения разрывной прочности уменьшаются, что может быть объяснено как падением молекулярной массы ПСА и ПСК, так и их разрыхлением. При этом у полисульфонкетонов наблюдается некоторое повышение относительного удлинения, что хорошо согласуется с предположением изменения плотности упаковки макроцепи в рядах данных полимеров. Максимальные значения разрывной прочности проявляют полисульфонарилаты на основе дихлорангидрида ХАЭТИК.

Целенаправленный синтез огнестойких полимеров может быть в двух направлениях: полимеры, при разложении которых образуются негорючие газы, и высокотермостойкие жесткоцепные полимеры. Полисульфонарилаты и полисульфонкетоны на основе 1,1-дихлор-2,2-ди(4-оксифенил)этилена и дихлорангидрида ХАЭТИК можно отнести и к первому, и ко второму типу. Поскольку данные полимеры содержат галогены, то при их разложении образуются негорючие газы (галогенводорода, галогена). Взаимодействие галогенсодержащих соединений с $OH^{\cdot}$ приводит к образованию менее активных свободных радикалов, и процесс горения замедляется.

В полной мере данные полимеры можно отнести к высокотермостойким жесткоцепным. Поэтому можно утверждать, что при создании таких систем реализуются одновременно оба пути повышения огнестойкости полимерных материалов.

Характеристики воспламеняемости и горючести полимерных материалов тесным образом связаны с присутствием в цепи макромолекулы атомов галогена и галогенсодержащих группировок. В синтезированных полиэфирах на основе ОК-С-2 >C=CCl_2-группы способствуют повышению показателя огнестойкости. Полученные результаты показывают повышенную огнестойкость полиэфиров. ПСА и ПСК, содержащие остатки мономера С-2, проявляют кислородный индекс в 40,0–46,0 %. В данном случае значения КИ практически не изменяются, поскольку содержание хлора также изменяются незначительно с изменением степени конденсации исходных олигосульфонов. Наиболее высокие значения кислородного индекса характерны для полисульфонарилатов на основе ХАЭТИК, и это связано с содержанием атомов хлора и в остатках кислотного компонента. Значения КИ для этого ряда полиэфиров равны 45,5–46,0 %.

Для изучения влияния растворителя на свойства полисульфонкетонов последние получены и в диметилсульфоксиде (см. 10* табл. 2). Результаты исследования показали, что ПСК на основе ОС-1С-2 (образцы 9 и 10 табл. 2) по своим физико-химическим свойствам существенно не различаются, а некоторая разница – в пределах ошибок эксперимента. Это означает, что и диметилсульфоксид является оптимальной органической средой для получения подобных полиэфиров.

Для сравнения полученных полиэфиров с имеющимися в литературе подобными материалами в табл. 1 и 2 приведены свойства полисульфонарилатов на основе дифеновых олигосульфонов и дихлорангидрида ХАЭТИК (14**-Аналог). Сравнение свойств показывает, что синтезированные в объеме настоящей работы полисульфонарилаты и полисульфонкетоны значительно превосходят аналоги по термостойкости, огнестойкости и прочностным характеристикам.

Библиография

1. Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Барокова Е.Б., Бегиева М.Б. Ненасыщенные олигоэфирсульфоны для поликонденсации. Пат. 2318804 (РФ), 2008.

2. Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Хараева Р.А., Лукожев Р.В. Ненасыщенные блок-сополиэфирсульфоны. Пат. 2497841 (РФ), 2013.

3. Хараев А.М. Ароматические полиэфиры в качестве термостойких конструкционных и пленочных материалов: дисс. … докт. хим. наук. М., 1993. 317 с.

4. Mikitaev A.K., Charaev A.M., Sustov G.B. Ungesattigte aromatische polyester auf der basis von chloralderivaten als konstruktions und folienwerkstoff // Acta Polymerica. 39 (1988). N 5. P. 228–236.

5. Коршак В.В. Термостойкие полимеры. М.: Наука, 1969. 411 с.

6. Аскадский А.А., Кочергин Ю.С., Комарова Л.И. Структура и свойства полимерных материалов Рига, 1979. С. 20.

7. Беданоков А.Ю. Синтез и свойства новых блок-сополиэфиркетонов на основе дихлорангидрида 1,1-дихлор-2,2-ди(n-карбоксифенил)этилена: дис. … канд. хим. наук. Нальчик, 1999. 147 с.

8. Павлова С-С.А., Журавлева И.В., Топчинский Ю.И. Термический анализ органических и высокомолекулярных соединений. М.: Химия, 1983. 120 с.

9. Микитаев А.К., Шустов Г.Б., Хараев А.М. Синтез и некоторые свойства блок-сополисульфонарилатов // Высокомолек. соед. 1984. Т. 26. А1. С. 75–78.

10. Благодатских И.В., Дубровина Л.В., Павлова С-С. А. и др. Изучение свойств растворов ароматического полиэфиркетона и определение его молекулярно-массовых характеристик // Высокомолек. соед. 1991. Т. А33. С. 580–586.

11. Кауш Г. Разрушение полимеров: пер. с англ. / под ред. С.Б. Ратнера. М.: Мир, 1981. 440 с.

12. Бартенев Г.М. Прочность и механизм разрушения полимеров. М.: Химия, 1984. 240 с.

13. Степанов В.А., Песчанская Н.Н., Шпейзман В.В. Прочность и релаксационные явления в твердых телах. Л.: Наука, 1984. 246 с.

УДК 541.77

СИНТЕЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

Алихаджиева Б.С., *Хасбулатова З.С.

Чеченский государственный педагогический институт

***fortuna11@yandex.ru**

Экспериментальным путем исследованы диаграммы состояния с участием метафосфатов натрия (калия) с вольфраматами щелочных металлов (Na, K).

Системы метафосфат – вольфрамат натрия и калия могут быть использованы для создания кристаллизационно-устойчивых стеклообразных полупроводниковых материалов.

Ключевые слова: эвтектика, двухкомпонентные системы, фазовые переходы, оксидные вольфрамовые бронзы, электрохимический синтез.

SYNTHESIS OF INORGANIC POLYMERS

Alikhadzhieva B.S., Khasbulatova Z.S.

Chechen State Pedagogical Institute

Experimentally state diagrams were investigated involving metaphosphates of sodium (potassium) with tungsten alkali metals (Na, K).

The systems metaphosphate-tungstate sodium and potassium can be used to create the crystallization resistant vitreous semiconductor materials.

Keywords: eutectic, two-component systems, phase transitions, oxide tungsten bronzes, electrochemical synthesis.

Одной из важнейших задач современной неорганической химии является получение новых полимерных и композиционных материалов с заданными свойствами. Высокие требования, предъявляемые в настоящее время к качеству оксидных и оксидно-солевых материалов – порошков, керамик, пленок и волокон, привели к разработке принципиально новых методов их получения [1].

Сложнооксидные вольфрамсодержащие фазы, обладающие уникальными физико-химическими свойствами, являются перспективными неорганическими материалами для создания новой техники и технологий. Поэтому значительное внимание уделяется совершенствованию и разработке теоретических и практических основ их получения [2].

В настоящее время одним из основных методов их получения является электролиз расплавов оксида и солей вольфрама с внедрением в качестве растворителей электролитов более низкоплавких компонентов. Однако при этом образуются крупнокристаллические осадки, но для использования, например, оксидных вольфрамовых бронз (ОВБ) в качестве катализаторов требуются порошки высокой дисперсности. Один из возможных вариантов решения проблемы сводится к подбору высоковязких расплавов – электролитов, что, в частности, достигается введением в поливольфраматные системы фосфатов щелочных металлов [3, 4].

В зависимости от количества внедренного металла меняются и их физико-химические свойства: цвет, структура, электропроводность и т.д. Кристаллическая решетка оксидно-вольфрамовых бронз построена из октаэдров триоксида вольфрама, соединенных между собой различными способами. Между октаэдрами имеются пустоты, куда без искажения решетки может поместиться один ион, по размеру равный или меньше кислородного. В зависимости от того, как соединены октаэдры триоксида вольфрама друг с другом и какие формы пустот образуют, при этом получают структуры той или иной кристаллографической симметрии. В частности, для оксидно-вольфрамовых бронз в настоящее время известны кубическая, тетрагональная, гексагональная, орто-ромбическая, моноклинная структуры [5].

Широкий диапазон составов оксидно-вольфрамовых бронз открывает возможность варьировать их ценные физико-химические свойства. Наиболее изученными из всех оксидно-вольфрамовых бронз являются щелочные вольфрамовые бронзы. Исследования кислотно-основных свойств расплавов в системе Na_2WO_4–$NaPO_3$ также показало, что потенциал платинокислородного электрода, помещенного в исследуемые расплавы, сдвигается в положительную область при увеличении в них концентрации мета-

фосфата натрия [6], что, очевидно, связано с полимеризацией анионных группировок вольфрама, следовательно, с уменьшением активности ионов кислорода:

$$2WO_4^{2-} + PO_3^- \leftrightarrow PO_4^- + W_2O_7^{2-}$$

$$PO_3^- + O_2 \leftrightarrow PO_4^{3-}.$$

Анион PO_3^-, являясь сильным акцептором ионов кислорода, при введении в вольфраматные расплавы смещает реакцию вправо и вызывает полимеризацию вольфрамат-ионов подобно тому, как это происходит в указанных расплавах при введении в них оксида вольфрама (VI) [7].

Таким образом, введение в вольфраматный расплав метафосфата щелочного металла приводит к увеличению в расплаве концентрации дивольфрамат-ионов $W_2O_7^{2-}$, которые «поставляют» в расплав частицы WO_3, т.е. расплав является источником оксида вольфрама (VI). Из этого следует, что в расплавах вольфраматфосфатных систем химическим способом можно синтезировать порошки оксидных вольфрамовых бронз (ОВБ), но в отсутствие оксида вольфрама (VI). Фосфор обладает способностью образовывать различные полисоединения, диапазон свойств которых очень широк.

Исследуя фазовые диаграммы комплексом методов физико-химического анализа, в том числе ДТА, РФА, можно получить наиболее полные сведения о взаимодействии конденсированных фосфатов. Эти сведения дают представление о состоянии, свойствах твердой и жидкой фазы, в областях стеклообразования. Такой подход позволяет избежать ненужных потерь веществ и времени при подборе практических важных композиций.

Представлялось интересным исследование диаграмм состояния с участием неорганических полимеров – метафосфатов натрия (калия) с вольфраматами щелочных металлов (Na, K), которые до настоящего времени все еще недостаточно изучены. Метафосфаты щелочных металлов относятся к классу неорганических полимеров, которые в расплавленном состоянии сохраняют полимерное строение, являясь электролитами с высокой ионной проводимостью. Немаловажным достоинством метафосфатов щелочных металлов, имеющих полимерное строение, является способность растворять оксиды многих металлов. Как и многие другие неорганические полимеры, метафосфаты щелочных металлов в расплавленном виде обладают значительной вязкостью, которая обусловлена особенностями полимерного строения этих соединений [2].

Согласно работе [3], степень полимеризации метафосфатов щелочных металлов увеличивается в ряду: $LiPO_3$, KPO_3. Вязкость же, по данным работы [4], с увеличением радиуса катиона уменьшается. При взаимодействии с некоторыми оксидами, например, V_2O_5, метафосфаты образуют комплексные ионы. Именно образованием комплексных ионов объясняется увеличение плотности и вязкости в расплавах. С оксидами некоторых металлов метафосфаты щелочных металлов образуют стекла. Метафосфаты щелочных металлов, по данным работ [5, 6], термически устойчивы до температур, на 100–150 ^oC превышающих их температуру плавления.

Исходные конденсированные метафосфаты были нами получены методом твердофазных реакций взаимодействия соли (карбоната натрия, калия) с ортофосфорной кислотой:

$H_3PO_4 + Na_2CO_3 = 2NaH_2PO_4 + CO_2 + H_2O$

$NaH_2PO_4 = NaPO_3 + H_2O$

$H_3PO_4 + K_2CO_3 = 2KH_2PO_4 + CO_2 + H_2O$

$KH_2PO_4 = KPO_3 + H_2O$

Идентификация фаз проведена рентгенофазовым анализом.

Результаты исследования взаимодействия метафосфата натрия с вольфраматом натрия комплексом методов физико-химического анализа позволили установить, что в данной системе $NaPO_3 – Na_2WO_4$ образуются две дистектики: ($Д_1$) с температурой плавления 680 ^oC, ($Д_2$) с температурой плавления 570 ^oC, образуются четыре эвтектики e_1, e_2, e_3, e_4 с температурами плавления 612 ^oC, 580 ^oC, 540 ^oC и 500 ^oC соответственно.

Система $KPO_3 – K_2WO_4$ также изучена, ее компоненты образуют конгруэнтные соединения $K_2WO_4 – 2KPO_3$ ($Д_3$) с температурой плавления 646 ^oC, а эвтектическим точкам соответствуют составы 55 (620 ^oC) и 75 моль.% (618 ^oC) KPO_3.

Из экспериментально полученных данных была построена диаграмма плавкости данных систем и очерчены поля кристаллизующихся фаз и характер нонвариантных точек. Наибольшей способностью к образованию двойных солей отличаются метафосфаты одновалентных металлов. Следует отметить склонность метафосфатов одно- и двухвалентных металлов к образованию ограниченных твердых растворов. Изучение кристаллизационной способности в расплавах метафосфат – вольфрамат натрия и калия данных систем представляет интерес для создания кристаллизационно-устойчивых стеклообразных полупроводниковых материалов.

Библиография

1. Алихаджиева Б.С. Термо- и электрокристаллизация фаз в системах MPO_3–M_2WO_4–V_2O_5(M–Na, K): дисс. … к.х.н. Махачкала: ДГПУ, 2011. 118 с.

2. Алихаджиева Б.С., Маглаев Д.З., Гаматаева Б.Ю., Гасаналиев А.М., Алимурадова М.Б. Термо- и электрокристаллизация фаз в системах MPO_3–M_2WO_4–V_2O_5(M–Na,K) // Материалы IV Всероссийской научной Бергмановской конференции с международным участием. Махачкала, 13–14 апреля. 2012 г. С. 7–9.

3. Манделькорн Л. Нестехиометрические соединения. М.: Химия, 1971. 607 с.

4. Scheibler C. Uber wolfram oxyd verbindungen // J. Ract. Chem., 1861. B. 183. P. 320–324.

5. Озеров Р.П. Вольфрамовые и ванадиевые бронзы // Докл. АН СССР, 1954. Т. 99, № 1. С. 93–95.

6. Спицын В.И. Оксидные бронзы. М.: Наука, 1982. 192 с.

7. Коллонг Р. Нестехиометрия. М.: Мир, 1974. 287 с.

УДК 678

СИНТЕЗ ПОЛИЭФИРСУЛЬФОНКЕТОНОВ

[*]Хасбулатова З.С., Насурова М.А., Асуева Л.А., Алихаджиева Б.С.

Чеченский государственный педагогический институт

[*]fortuna11@yandex.ru

Методом высокотемпературной поликонденсации ароматических бисфенолов (бисфенола А или фенолфталеина) в щелочной среде и среде апротонного растворителя получены ароматические олигомеры – олигосульфонкетоны, последующим взаимодействием которых с дихлорангидридом терефталоил-ди(п-оксибензойной) кислоты в качестве нового сомономера методом акцепторно-каталитической поликонденсации синтезированы новые сополиэфиры. Сополиэфиры исследованы ИК-спектроскопией, методами термогравиметрического анализа, дифференциальной сканирующей колориметрией и рентгеноструктурным анализом. Синтезированные сополиэфирсульфонкетоны имеют высокую термостойкость и обладают стойкостью к ряду агрессивных сред.

Ключевые слова: бисфенол, олигосульфонкетон, мономер, полиэфиры, синтез, поликонденсация.

NEW POLYETHERSULPHONKETONS

Khasbulatova Z.S., Nasurova M.A., Asueva L.A., Alikhadzhieva B.S.

Chechen State Pedagogical Institute

The high-temperature polycondensation of aromatic bisphenols (phenolphthalein of diphenylolpropane) in alkaline media is used to obtain oligosulphonketons whose interaction with terephthaloyl-di(p-oxybenzoyl) dichloride results in the formation of new copolymers with satisfactory thermal stability and resistance to some aggressive media.

Keywords: biphenyl, oligosulphonketons, monomers, polyether's, synthesis, polycondensation.

Применение полимерных материалов способствует повышению эффективности общественного производства. Кроме того, энергетические затраты на производство термопластичных полимерных материалов в несколько раз меньше, чем на производство алюминия, меди, стали и т.д.

Поэтому внимание отечественных и зарубежных исследователей все еще привлекают ароматические полиэфиры, которые обладают высокой термостойкостью.

В настоящее время, несмотря на то, что в области синтеза сополимеров достигнуты определенные успехи, многие важные вопросы, связанные с их образованием, требуют своей постановки и решения. Исследования в области синтеза сополиэфиров в связи с этим представляются интересными и актуальными.

Известно несколько способов синтеза ароматических полиэфиров, среди которых наибольшее практическое значение имеет низкотемпературная акцепторно-каталитическая поликонденсация в растворе с использованием высокореакционноспособных дихлорангидридов дикарбоновых кислот и хлорангидридов оксикарбоновых кислот.

Основным достоинством этого метода является проведение поликонденсации в мягких условиях (температура ниже 50 °С) и за сравнительно короткое время (0,5–3 часа). При этом удается избежать разложения как исходных веществ, так и образующегося полимера, достичь сохранения конформационной упорядоченности структуры полиэфиров. Кроме того, благодаря методу низкотемпературной поликонденсации становится возможным синтез новых полимерных структур, которые трудно, а зачастую и невозможно получить иными способами.

Физико-химические свойства полиэфиров тесно связаны со строением мономеров и зависят от расположения функциональных групп в исходных мономерах, а также от наличия и природы заместителей.

Наиболее высокие температуры плавления наблюдаются у полиэфиров, мономеры которых содержат функциональные группы в пара-положении и не содержат алифатических звеньев. Теплостойкость полиэфиров заметно повышается при увеличении числа ароматических ядер в исходных соединениях.

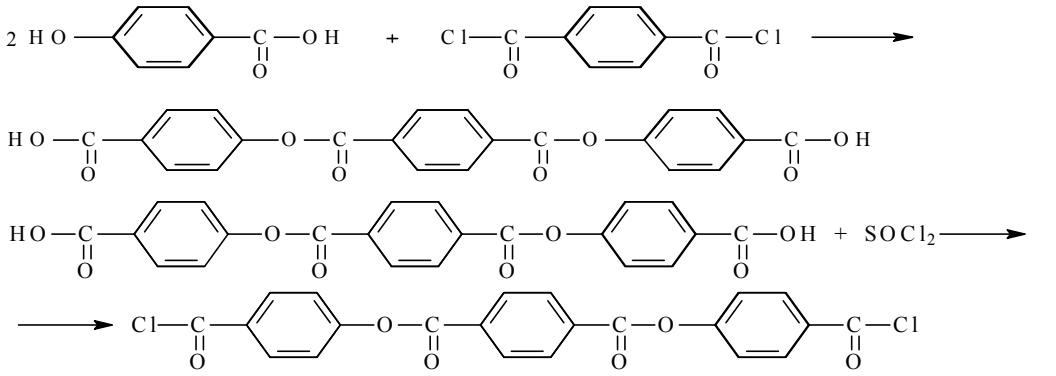
Имеется ряд сообщений о синтезе и исследовании сополимеров регулярного строения, содержащих чередующиеся гибкие и жесткие арил-*п*-оксибензоатные фрагменты, причем структура и тех, и других должна варьироваться в достаточно широких пределах [1–7]. В литературе, однако, нет полных данных

о сополиэфирах на основе ароматических олигосульфонкетонов и дихлорангидрида терефталоил-ди(*n*-оксибензойной) кислоты.

Синтез полиэфиров такого типа основывается на предварительном синтезе сложного мономера и позволяет оценить влияние этого элемента на свойства полимеров.

С учетом вышесказанного нами синтезированы следующие исходные компоненты для получения новых сополиэфиров:

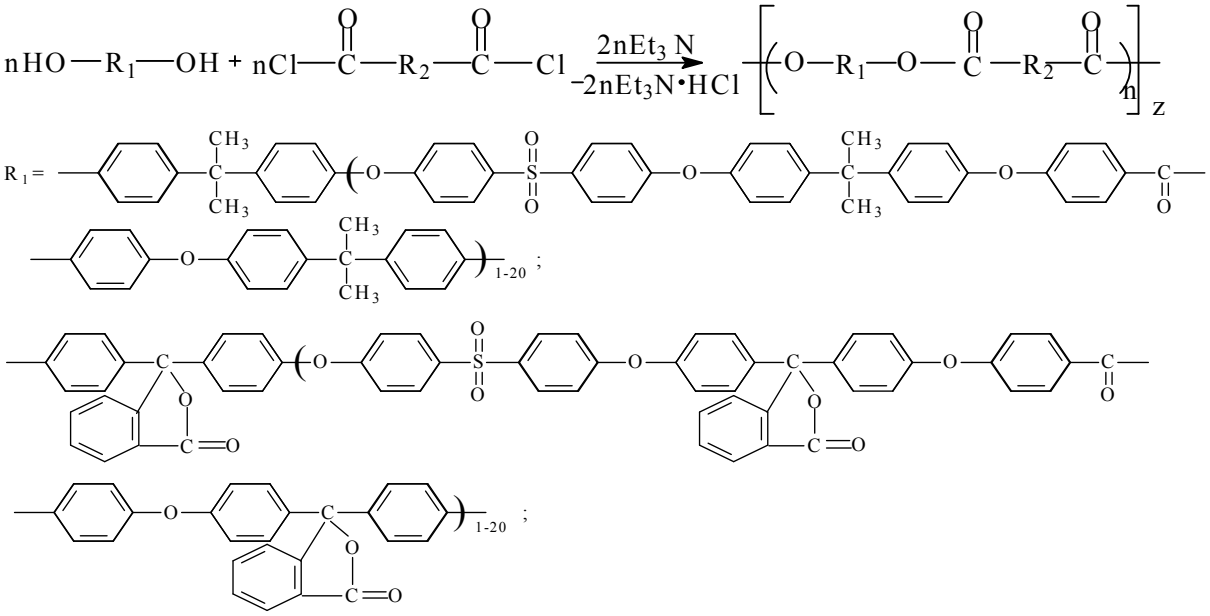
1) сложный мономер, состоящий из трех фениленовых ядер, разделенных сложноэфирными связями по общей схеме:



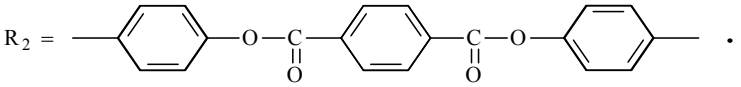
2) ароматические олигосульфонкетоны с концевыми функциональными группами в *пара*-положении (ОСК).

На основе этих компонентов получены полиэфирсульфонкетонтерефталоил-ди(*n*-оксибензоаты).

Синтез сополиэфиров на основе ароматических ОСК осуществляли по общей схеме:



цифры в обозначении R_1 – среднее значение степени поликонденсации n = 1, 5, 10 и 20.



В результате проведенных исследований на основе олигосульфонкетонов различного строения и различной степени поликонденсации получены сополиэфиры, в макромолекулярной цепи которых содержатся жесткие фрагменты терефталоил-ди(*n*-оксибензойной) кислоты. Образование новых полиэфиров подтверждено данными элементного анализа и ИК-спектроскопией.

Наличие полос поглощения на ИК-спектре сополиэфиров, соответствующих сложноэфирным связям в области 1730 $см^{-1}$, сульфонильной группе в области 1100–1300 $см^{-1}$, изопропилиденовой группе в остатке диана в области 1360, 1410, 1490 $см^{-1}$; простой эфирной связи (920–940 $см^{-1}$), карбонильной группе в области 1680 $см^{-1}$, карбонильной группе лантанового цикла в остатке фенолфталеина (1750–1780 $см^{-1}$), и отсутствие полос поглощения, соответствующих валентным колебаниям гидроксильных групп в области 3200–3600 $см^{-1}$, свидетельствует о прошедшей совместной поликонденсации олигосульфонкетонов с новым сомономером – терефталоил-ди(*n*-оксибензоилхлоридом).

Библиография

1. Хасбулатова З.С., Шустов Г.Б., Микитаев А.К. Ароматические полиформальтерефталоил-ди(*п*-оксибензоаты) // Высокомолекулярные соединения. 2010. Б. Т. 52, № 4. С. 702–705.

2. Khasbulatova Z., Shustov G., Mikitaev A. Aromatic Poly [formal-co-terephthaloyl-di(p-oxybenzoate)]s) // Polymer Siense. Ser. B. 2010.V. 52, N. 3–4. P. 231–234.

3. Хасбулатова З.С. Сложные полиэфиры на основе производных *п*-оксибензойной кислоты (обзор) // Пластические массы. 2010. № 3. С. 31–36.

4. Хасбулатова З.С., Шустов Г.Б. Полисульфонтерефталоил-ди(*п*-оксибензоаты) // Пластические массы. 2010. № 6. С. 24–26.

5. Хасбулатова З.С., Шустов Г.Б., Микитаев А.К. Синтез и свойства полиэфирсульфонкетонтерефталоил-ди(*п*-оксибензоатов) // Пластические массы. 2010. № 7. С. 11–15.

6. Khasbulatova Z.S., Shustov G.B., Mikitaev A.K. Syntesis and properties of polyethersulphoneketoneterephthaloyldi(p-oxybenzoates) // International Polymer Science and Technology. 2011. Vol. 38, № 7. P. 51–55.

7. Хасбулатова З.С. Сополиэфиры и блок-сополиэфиры *п*-оксибензойной и фталевых кислот (обзор) // Пластические массы. 2012. № 5. С. 2733.

УДК 669.017

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НОВЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИБУТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА И ПРИРОДНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ

[*]Ржевская Е.В., Башоров М.Т., Кушхов Х.Б., Шогенов В.Н., Долбин И.В.

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

[*]elena.r-1382@mail.ru

В работе впервые получены новые полимерные композиты на основе полибутилентерефталата и природных наполнителей. Была произведена подготовка, очистка и диспергирование природных наполнителей и получены полимерные композиты методом смешения в расплаве с использованием данных наполнителей. Изучено влияние наполнителей различной природы на реологические и электропроводящие свойства полибутилентерефталата. Исследован комплекс физико-механических свойств, огнестойкости, термостойкости и водопоглощения полученных композитов.

Ключевые слова: полибутилентерефталат, композит, вулканический пепел, активированный уголь, графит.

DEVELOPMENT AND INVESTIGATION OF NEW POLYMER COMPOSITES BASED POLY(BUTYLENE TEREPHTHALATE) AND NATURAL FILLERS

Rzhevskaya E.V., Bashorov M.T., Kushkhov Kh.B., Shogenov V.N.

Kabardino-Balkarian State University

For the first time to obtain new polymer composites based on poly(butylene terephthalate) and natural fillers. Preparation was carried out, cleaning and dispersing the natural filler and polymer composites prepared by melt blending using these fillers. Studied the effect of fillers of different nature on the rheological and conductive properties of poly(butylene terephthalate). The complex of physical and mechanical properties, fire resistance, heat resistance and water absorption of the composites.

Keywords: poly(butylene terephthalate), resin, volcanic ash, activated carbon, graphite.

Введение

В настоящее время все большее практическое применение находят полибутилентерефталат (ПБТ) и композиционные материалы на его основе [1–6]. Одним из эффективных способов модификации полимерных материалов является их наполнение. В качестве наполнителей наибольшее практическое применение получили твердые тонкодисперсные порошкообразные наполнители органического или неорганического происхождения. Введение наполнителей способствует улучшению как технологических, так и механических свойств полимеров, приводит к снижению стоимости полимерного материала. Применение природных минеральных наполнителей повышает экономическую эффективность производства, решает экологическую задачу – использование отходов различных производств [7–10].

В настоящее время ассортимент природных минеральных наполнителей ограничен, поэтому поиск новых природных минеральных наполнителей является важной экономической и технологической проблемой для полимерной промышленности.

Цель настоящей работы заключалась в исследовании влияния природных минеральных наполнителей различной природы на свойства полибутилентерефталата.

Эксперимент

В качестве матричного полимера использован полибутилентерефталат (ПБТ) торговой марки «SHINITE» D 201.

В качестве объектов наполнения были использованы следующие природные минеральные наполнители: вулканический пепел (тонкомолотый), активированный (активный) уголь, графит литейный (ГЛ) марки ГЛС-3 с размером частиц 30 мкм, графит серебристый марки ГЛ 1 с размером частиц 1–2 мкм.

Наполнители были диспергированны и исследованы на лазерном приборе для измерения размера частиц ANALYSETTE 22 компании Фритч, позиционируемом измерительном модуле сходящегося пучка лазерных лучей.

Композиты получали смешиванием в расплаве на двушнековом экструдере марки Jiangsu Xinda Science & Technology Co., Ltd. (Китай), с шестью зонами нагрева: 210, 220, 235, 240, 245, 250 °С соответственно и вращением шнека 190–200 об./мин.

Композиции на основе ПБТ добавляли 2 масс. % вулканического пепла, 1 масс. % активированного угля, 10 масс. % графита и 10 масс. % серебристого графита. Из полученных композиционных составов отливались образцы трех видов: лопатки, бруски и диски, на которых в последующем производились испытания. Полученные композиционные материалы после экструдирования отливались на плунжерно-поршневой литьевой машине марки Ray-Ran Test Equipment, Ltd. RR/TSMP/105 (Великобритания) при температуре в цилиндре 270 °С, температуре подложки 60 °С и давлении 8 атм. образцов для дальнейших испытаний.

Реологические свойства полученного композита исследовались на вискозиметре ИИРТ-5 (Россия) по ГОСТ 11645-73 при температуре 230 °С и нагрузке 2,16 кг [11].

Ударные испытания проводились по Изоду ГОСТ 19109-84 на маятниковом копре марки Gotech Testing Masines, Inc. GT-7016-A3 (Тайвань). Для испытаний применяли образцы двух типов: с надрезом и без надреза [12].

Твердость образцов (на дисках) определялась на твердомере марки Hildebrand OS-2 (Германия) по Шору, шкала D с нагрузкой в 4 кг.

Механические испытания проводили на универсальной испытательной машине GT-TCS-2000, ГОСТ 11262-80. Образцы для определения предела прочности при изгибе соответствуют ГОСТ 4648-71.

Водопоглощение композитов определено по ГОСТ 4650-80 на образцах в форме дисков в холодной воде (метод А) [13].

Определение электропроводности проводилось по ГОСТ 25183.7-82 на измерителе иммитанса (RLC) Е7-20. Испытания производились на образцах в форме дисков. Метод измерения электропроводности основан на приготовлении желатина, нанесении его на образцы и пропускании через них электрического тока с диапазоном рабочих частот 25 Гц – 1 МГц и высокой скоростью измерений до 25 измерений/сек. Желатин приготавливался из 80 % H_2O, 18 % желатина и 3 % NaCl.

Скорость горения образцов определялась по ГОСТ 28157-89 в камере для определения стойкости к горению марки Noselab Ast UL-94 (Италия). Испытания проводились на образцах в форме брусков [14].

Кислородный индекс определялся по ГОСТ 21793-76 на приборе модели Noselab Ast Oxygen Index EA-04 (Италия).

Определение коксового остатка проводилось на коническом колориметре модели Noselab Ast ISO 5660 (Италия) при температуре 720 ^{0}С и номинальной энергии теплового потока 50 кВт/м^2 в течение 2–2,5 мин.

Термогравиметрический анализ полученных композитов проводился на приборе TGA 4000 фирмы PerkinElmer (США).

Результаты и обсуждение

Определение размеров частиц природных наполнителей

На рис. 1–4 приведены диаграммы распределения размеров частиц природных наполнителей.

Из диаграммы на рис. 1 следует, что вулканический пепел имеет 4 пика плотности распределения частиц и эквивалентный диаметр находится в интервале 17–20 мкм. Однако большой интерес представляют частицы, имеющие размер 100 нм.

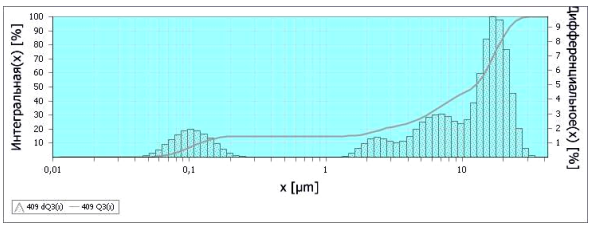


Рис. 1. Диаграмма распределения размеров частиц в вулканическом пепле

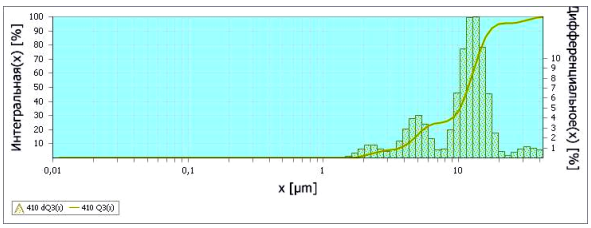


Рис. 2. Диаграмма распределения размеров частиц в активированном угле

Рис. 2, как и предыдущий, имеет 4 пика плотности распределения частиц активированного угля, а эквивалентный диаметр находится в интервале 13–15 мкм.

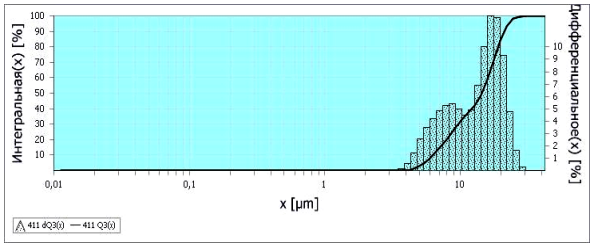


Рис. 3. Диаграмма распределения размеров частиц в графите

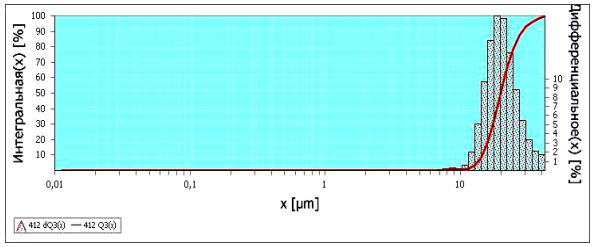


Рис. 4. Диаграмма распределения размеров частиц в серебристом графите

На рис. 3 обозначено два пика с эквивалентным диаметром графита 18–20 мкм, интервал разброса размеров частиц уменьшается по сравнению с вулканическим пеплом и активированным углем.

Рис. 4 содержит единственный пик с эквивалентным диаметром 18–22 мкм, а интервал разброса значительно меньше предыдущих, что, по нашему мнению, является хорошей характеристикой для использования серебристого графита в качестве наполнителя полимеров.

Влияние природных наполнителей на реологические свойства полибутилентерефталата

В табл. 1 приведены значения показателя текучести расплава полученных композиционных материалов, а на рис. 5 построена диаграмма по имеющимся значениям ПТР.

Таблица 1

Показатель текучести расплава

Состав	ПБТ экстр.	ПБТ + 2 % вулк. пепел	ПБТ + 1 % актив. уголь	ПБТ + 10 % графит	ПБТ + 10 % сереб. графит
ПТР, г/10 мин	18,4	20,4	17,8	24,1	8,1

Из рис. 5 наглядно прослеживается увеличение ПТР у полибутилентерефталата, содержащего в своем составе вулканический пепел и графит, и значительное уменьшение в композиции с серебристым графитом.

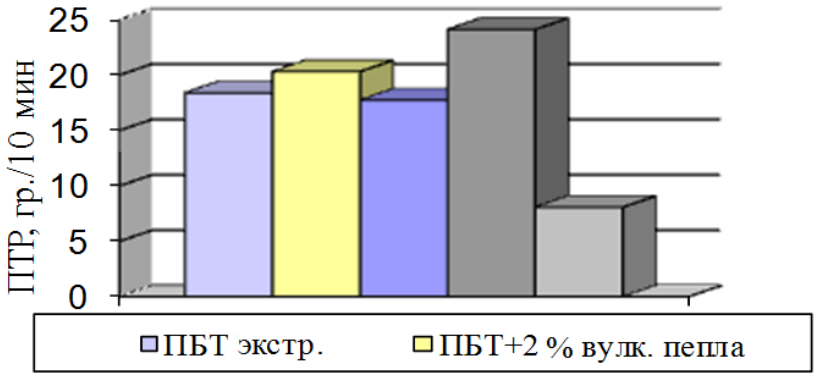


Рис. 5. Показатель текучести расплава, г/10 мин

Влияние природных наполнителей различной природы на физико-механические характеристики и водопоглощение ПБТ

В табл. 2 представлены данные ударной вязкости по Изоду имеющихся материалов.

Из данных табл. 2 видно, что ударная вязкость резко понижается, что связано с медленным поглощением механической энергии в процессе деформации и разрушения. Однако ударная вязкость с надрезом в композиции с серебристым графитом остается постоянной.

Таблица 2

Ударная вязкость по Изоду

Состав		ПБТ экстр.	ПБТ + 2 % вулк. пепел	ПБТ + 1 % актив. уголь	ПБТ + 10 % графит	ПБТ + 10 % сереб. графит
Ударная вязкость по Изоду, Дж/м^2	без надреза 7,5 Дж	125925	85258	16260	17897	23767
	с надрезом 1 Дж	4125	3738	3999	2703	4169

В табл. 3 приведены результаты испытания на твердость.

Таблица 3

Определение твердости по Шору полученных композитов

№	Материал	Твердость по Шору, шкала D	
		Мгновенная	Релаксационная
1	ПБТ экстр.	73,8	70,8
2	ПБТ + 2 % вулк. пепел	78,4	75
3	ПБТ + 1 % актив. уголь	76,3	72,8
4	ПБТ + 10 % графит	80	76,8
5	ПБТ + 10 % сереб. графит	77,5	74,5

Из табл. 3 следует, что твердость увеличивается с добавлением природных минеральных наполнителей в полимер. Наибольшее значение твердости имеет композиция, содержащая 10 масс. % графита.

В табл. 4 приведены данные, полученные на универсальной испытательной машине GT-TCS-2000 на образцах, изготовленных согласно ГОСТ 12423-66, при температуре 296±2 К и скорости подвижного захвата $1{,}7\times10^{-4}$ м/с.

Таблица 4

Механические характеристики композитов

Состав		ПБТ экстр.	ПБТ + 2 % вулк. пепел	ПБТ + 1 % актив. уголь	ПБТ + 10 % графит	ПБТ + 10 % сереб. графит
$E_{упр.}$ при изгибе, МПа		2313	2323	2246	2908	3982
$E_{упр.}$ при растяжении, МПа	1 мм/мин	1887	1877	1850	2325	3113
	10 мм/мин	1888	1955	1891	2364	3250
Прочность при разрыве, МПа		54,4	52,5	52,5	41,6	50,8
Удл. при макс. нагрузке, %		16	16,6	16,6	5,8	7,2
Предел текучести, МПа		52,3	51,4	51,4	–	50,8
Удл. при пределе текучести, %		9,3	12,5	12,7	–	7,2
Усл. предел текучести, МПа		27,2	33,4	35,4	29,1	25,4
Удл. при усл. пределе текучести, %		5,1	5,2	5,6	4,6	3,6
Относительное удлинение при разрыве, %		20	20,8	20,5	5,8	7,3

Из табл. 4 видно, что наполнение графитом в 10 масс. % повышает модули упругости при изгибе и растяжении. Однако относительное удлинение при разрыве уменьшается по сравнению с исходным, что связано с дополнительными напряжениями, создаваемыми наполнителем.

Согласно ГОСТ 18616-80 определена термическая усадка композиционных материалов на основе ПБТ и добавок. В табл. 5 представлены полученные данные, откуда видно, что данная величина остается постоянной, являясь свидетельством качества отлитого материала.

Таблица 5

Термическая усадка

Состав	ПБТ экстр.	ПБТ + 2 % вулк. пепел	ПБТ + 1 % актив. уголь	ПБТ + 10 % графит	ПБТ + 10 % сереб. графит
Термическая усадка, %	2,7	2,8	2,9	2,8	2,2

В табл. 6 приведены значения водопоглощения полученных композитов. Меньше поглощает дистиллированную воду материал с содержанием 10 масс. % серебристого графита.

Таблица 6

Водопоглощение

Состав	ПБТ экстр.	ПБТ + 2 % вулк. пепел	ПБТ + 1 % актив. уголь	ПБТ + 10 % графит	ПБТ + 10 % сереб. графит
Водопоглощение, %	0,058	0,054	0,058	0,05	0,034

Влияние графита различной природы на электрические свойства ПБТ

На рис. 6 приведены результаты испытаний по электропроводности полученных композиций.

Как видно из полученных данных, увеличивается удельная проводимость композиционных материалов. На рис. 6 прослеживается изменение угла наклона графика к оси категории, что свидетельствует об уменьшении вклада макромолекул матрицы носителя в общую электропроводность композиционного материала и об увеличении влияния собственной проводимости наполнителя.

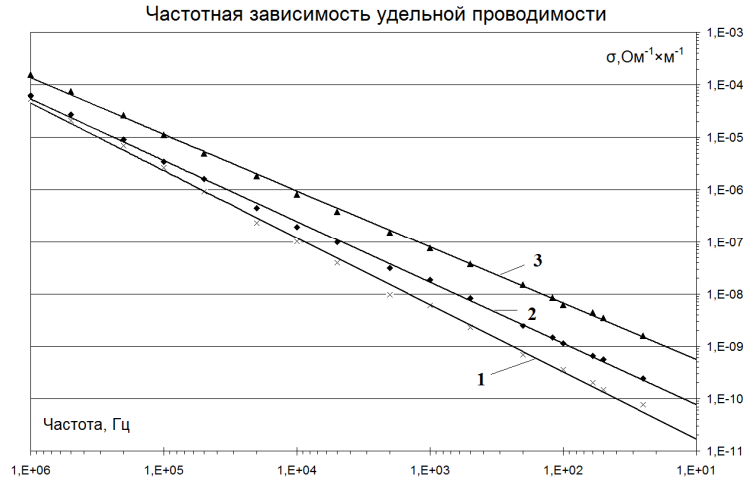


Рис. 6. Частотная зависимость удельной проводимости композитов:
1 – ПБТ, 2 – ПБТ + 10 % графита, 3 – ПБТ + 10 % серебристый графит

Опираясь на данные работы [15], был рассчитан угол наклона графика к оси категории, что является критерием достижения или недостижения эффекта перколяции (концентрации перколяции). Изучение частотной зависимости проводимости показало наличие как активной, так и реактивной составляющей сопротивления (проводимости), о чем свидетельствует ненулевой угол между линией графиков и осью X (рис. 6).

Эмпирически выявлена степенная зависимость удельной электропроводности от частоты. Установлено, что полученные данные можно описать функцией $y(x)=a\times x^b$. Для чистого ПБТ, ПБТ + 10 % графита и ПБТ + 10 % серебристый графит коэффициент a имеет значения $4{,}69\times10^{-11}$, $5{,}23\times10^{-12}$ и $8{,}72\times10^{-13}$ соответственно, коэффициент b имеет значения 1,0773, 1,1685 и 1,5872 соответственно, коэффициент достоверности 99,9 %, 99,9 % и 99,8 % соответственно.

Исследование огнестойкости и термостойкости полученных композитов

Испытания по определению скорости горения проводились по ГОСТ 28157-89 по методу А. Огненные капли всех образцов поджигают гигроскопическую хирургическую вату. В табл. 7 и 8 представлены результаты испытаний по международному стандарту UL-94.

В табл. 7 и 8 приведены данные кислородного индекса измеренных композиций.

Таблица 7

Огнестойкость композитного материала

	ПБТ экстр.	ПБТ + 1 % актив. уголь	ПБТ + 2 % вулк. пепел
Горение, сек.	горит	5,3 с, с затуханием	28 с, с затуханием
Кислородный индекс, %	21,7	23,1	22,2
Коксовый остаток, г/ %*	0,82	1,37	2,25

** Примечание: % взяты от первоначальной массы полимера*

На рис. 7 представлен внешний вид сгоревших образцов, из которого видно, что текучесть полимера резко уменьшается в композиции с 1 % активированным углем за счет образования кокса, который препятствует дальнейшему горению.

Рис. 7. Образцы композитов после горения: ПБТ с 1 % активированного угля (а) и 2 % вулканического пепла (б)

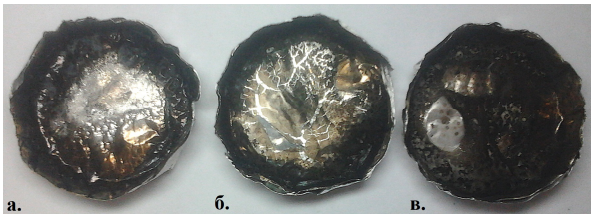


Рис. 8. Коксовый остаток: а – ПБТ; б – ПБТ с 1 масс. % активированного угля; в – ПБТ с 2 масс. % вулканического пепла

На рис. 8 представлены фотографии коксового остатка композитных материалов. По массе взвешенного кокса можно сделать вывод, что с увеличением процентного содержания наполнителя увеличивается коксовый остаток. Так, в композиции ПБТ с 1 масс. % активированного угля коксовый остаток увеличивается на 0,55 единиц по сравнению с исходным, а с 2 масс. % вулканического пепла – на 1,43.

Таблица 8

Огнестойкость композитного материала

Состав	ПБТ экстр.	ПБТ + 10 % графит	ПБТ + 10 % сереб. графит
Скорость горения, мм/с	0,32	0,39	50 с.*
Кислородный индекс, %	21,7	23,2	23,3
Коксовый остаток, %**	0,82	0,9	0,9

**Примечание 1: образцы горят и затухают в результате отрыва горящего фрагмента.*

***Примечание 2: % взяты от первоначальной массы полимера.*

Из табл. 8 видно, что менее горючим является ПБТ, наполненный серебристым графитом. Кислородный индекс и коксовый остаток увеличиваются в представленных наполненных образцах.

На рис. 9 представлены фотографии коксового остатка композитных материалов. Так, в композиции ПБТ с серебристым графитом кокс образуется вспененный, по сравнению с графитом.

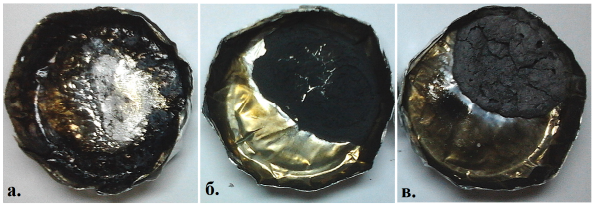


Рис. 9. Коксовый остаток: а – ПБТ экстр.; б – ПБТ с 10 масс. % графита; в – ПБТ с 10 масс. % серебристого графита

На рис. 10 приведены ТГ-кривые исследуемых материалов.

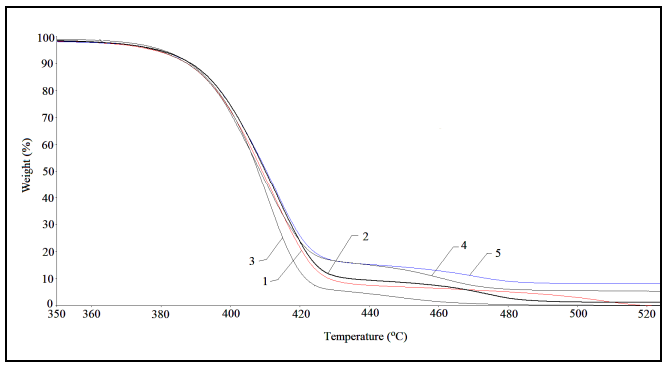


Рис. 10. ТГ-кривые: 1 – ПБТ экстр.; 2 – ПБТ с 2 масс. % вулканического пепла; 3 – ПБТ с 1 масс. % активированного угля; 4 – ПБТ с 10 масс. % графита; 5 – ПБТ с 10 масс. % серебристого графита

Из рис. 10 следует, что термостабильность не меняется у данных материалов. Однако у образцов, содержащих 10 масс. % графита и серебристого графита, образуется коксовый остаток.

Выводы

Таким образом, в результате проведенной работы установлено, что введение в полимер 2 масс. % вулканического пепла приводит к увеличению показателя текучести расплава, твердости, огнестойкости и уменьшению прочности и ударной вязкости с сохранением относительного удлинения и предела текучести исходного полибутилентерефталата. Показано, что введение в полибутилентерефталат 1 масс. % активированного угля значительно влияет на процесс горения полибутилентерефталата за счет выраженного коксообразования, которое препятствует образованию горящих капель и позволяет получить затухающие композиции. Выявлено, что введение в полибутилентерефталат 10 масс. % графита увеличивает показатель текучести расплава, а серебристый графит в 1,5 раза уменьшает этот показатель. Наполнение полибутилентерефталата графитом повышает модули упругости при изгибе и растяжении, твердость и кислородный индекс. Однако относительное удлинение при разрыве уменьшается по сравнению с исходным, что связано с дополнительными напряжениями, создаваемыми наполнителем. При этом электрические свойства полибутилентерефталата повышаются на порядок при введении графита, и на два порядка – с серебристым графитом.

Работа выполнена в рамках комплексного проекта по созданию высокотехнологичного производства при участии российского высшего учебного заведения, Договор ООО «Таннета» с Министерством Образования и науки Российской Федерации от 12 февраля 2013 года № 02.G25.31.0008 (Постановление Правительства РФ № 218).

Библиография

1. Микитаев А.К., Сторожук И.П. Полибутилентерефталат, полиэфирные термоэластопласты, композиционные материалы на их основе // Пластические массы. 1999. № 1. С. 30.
2. Blinne G. Polybutylenterephthalat (PBT) // Kunststoffe. 1999. 89. N 10. P. 107–110.
3. PBT. Eur. Chem. News. 2004. N 80. 2090. C. 15.
4. Микитаев А.К., Шелгаев В.Н., Новикова М.А., Алархановa З.З. Конкурентоспособный отечественный ПБТ // Вестник КБГУ. 2002. С. 113–116.
5. Отчет маркетингового исследования Академии конъюнктуры промышленных рынков «Рынок полибутилентерефталата в России». М., 2011. С. 60.
6. Микитаев М.А. Полибутилентерефталат и нанокомпозиты на его основе // Известия КБГУ. 2013. Т. 3, № 5. С. 65–84.
7. Добавки к бетонам ГОСТ 24211-91.
8. Справочник строителя. Минеральные добавки [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.baurum.ru.
9. A study on effect of mineral additions on the mechanical, thermal, and structural properties of poly(butylene terephthalate) (PBT) composites // J. Polym. Res. 2011. V. 18, N 5. P. 1081–1090.
10. Уголь активный древесный дробленый. Технические условия ГОСТ 6217-74.
11. Чанг Д.Х. Реология в процессах переработки полимеров / пер. с англ. М.: Химия, 1979. 368 с.
12. Фридман Я.Б. Ударная вязкость и другие ударные испытания. М., 1949. 260 с.
13. Водоподготовка: справочник / под ред. С.Е. Беликова. М.: Аква-Терм, 2007. 240 с.
14. Асеева Р.М., Заиков Г.Е. Горение полимерных материалов. М.: Наука, 1981. 64 с.
15. Ткачёв А.Г., Золотухин И.В. Аппаратура и методы синтеза твердотельных наноструктур. М.: Машиностроение-1, 2007. С. 316.

УДК 539

ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ И ИЗМЕНЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ УДАРНО-СЖАТОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

[*]Куготова А.М., Кунижев Б.И., Унакафов И.М.

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

[*]kam-02@mail.ru

В работе рассчитана функция Грюнайзена ударно-сжатого полиэтилена по различным современным моделям. Построены зависимости полного давления и температуры полиэтилена от степени динамического сжатия. В связи с неоднозначностью трактовки результатов расчетов температуры ударно-сжатого полиэтилена при высоких значениях динамического давления рекомендуется применять предложенные в работе уравнения в диапазоне давлений 2,0–6,0 Г Па.

Ключевые слова: динамическое сжатие, ударная адиабата, функция Грюнайзена, полиэтилен, достижимый перегрев.

THE DIAGRAMS OF STATE AND OF TEMPERATURE CHANGE OF THE SHOCK-COMPRESSED POLYETHYLENE

Kugotova A.M., Kunizhev B.I., Unakafov I.M.

Kabardino-Balkarian State University

The Gruneisen function of the shock-compressed polyethylene has been calculated according to various contemporary models. The dependencies of the full pressure and the temperature of polyethylene have been plotted versus the degree of the dynamical compression. Due to the treating ambiguousity of the results of calculations of the temperature of the shock-compressed polyethylene at high values of the dynamical pressures we recommend to use the offered in this paper equation at values 2.0-6.0 GPa.

Keywords: dynamical compression, shock adiabate, Grunesien function, polyethylene, achievable overheating.

Интенсификация технологических процессов приводит к большим плотностям потока энергии и высоким скоростям их изменения. Эти процессы сопровождаются преобразованием видов энергии, а нередко изменением фазового состояния материала, что может привести к большим градиентам температуры.

В зависимости от структуры вещества и скорости воздействия приложенные внешние механические и тепловые нагрузки вызывают существенные структурные изменения у материалов с высокомолекулярной структурой. Интенсивное динамическое воздействие вызывает раскручивание и переориентацию молекулярных цепей, происходит перераспределение молекулярных сегментов между упорядоченной и неупорядоченной частями полимера; при экстремальных воздействиях оно приводит к деструкции или к переходу полимера в газообразное состояние.

В настоящее время свойства многих веществ, особенно металлов, хорошо исследованы в экстремальных условиях, результаты которых служат основой для построения полуэмпирических уравнений состояния конкретных веществ. Менее изучены высокомолекулярные соединения, которые представляют собой важный класс веществ, обладающих уникальными физическими свойствами и имеющих сложные фазовые диаграммы. Эти вещества, так же как и металлы, используются в различных конструкциях, подверженных воздействию интенсивных импульсных нагрузок.

В работе [1] исследован процесс высокоскоростного воздействия ударника из полиэтилена с мишенью из того же материала на магнитоплазменном ускорителе рельсотронного типа.

На рис. 1 представлена фоторегистрограмма этого процесса при скорости ударника $\upsilon = 1{,}5\ км/с$. Наши эксперименты показали, что образующиеся кратеры в ПЭ при скоростях $\upsilon > 1{,}0\ км/с$ имеют форму, близкую к полусфере, с характерными поднятиями по краям, без какого-либо разрушения по периферии. Глубина их 7–8 мм, то есть порядка размера ударника. Отсюда можно заключить, что разрушение в полиэтилене носит пластический характер, как в металлах, а не хрупкий, как в полиметилметакрилате [2].

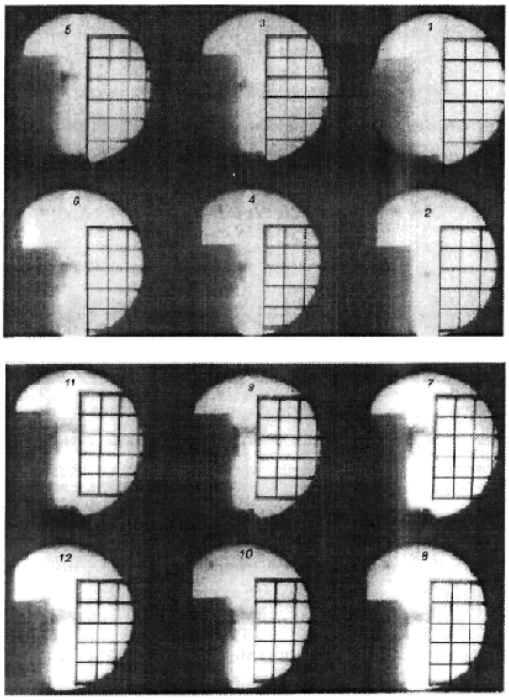


Рис. 1. Фоторегистрограмма процесса высокоскоростного взаимодействия ударника из ПЭ с мишенью из ПЭ при скорости $\upsilon = 1{,}5\ км/с$

Расчеты в рамках модели несжимаемой жидкости показали, что глубина кратера в ПЭ при скорости выше 1,5 км/с равна длине ударника и не зависит от его скорости [1].

Существенный интерес представляет исследование изменения температуры мишени в месте контакта с ударником при дальнейшем увеличении его скорости и степени динамического сжатия.

В работе [3] проводится расчет температуры на фронте ударной волны при высокоскоростном взаимодействии, исходя из стандартной теории ударных волн и используя уравнения состояния Ми–Грюнайзена в виде:

$$P = P_x(V) + \gamma(V)\frac{c \cdot T}{T}, \tag{1}$$

где $P_x(V)$ – кривая холодного сжатия, $\gamma(V)$ – функция Грюнайзена, *c* – теплоемкость.

Для не слишком больших степеней сжатия предложено уравнение для температуры *T* на фронте ударной волны в виде:

$$\left(\frac{T}{T_0}\right) = \left(\frac{V_0}{V}\right)^{\gamma(V)}, \tag{2}$$

где $T_0 = 290K$, $\frac{V_0}{V} = x$ – степень динамического сжатия.

Из уравнения (2) температура в месте удара равна:

$$T = T_0 \cdot x^{\gamma}. \tag{3}$$

Для расчета зависимости функции Грюнайзена от удельного объема в работе [4] нами использованы уравнения Молодца А.М. и Крауса Е.И. (4) и (5) соответственно:

$$\gamma(x) = \frac{2x}{\left[1 + \frac{2}{\left(\gamma_t - \frac{2}{3}\right)} + 2\beta T_0\right]} + \frac{2}{3}, \tag{4}$$

где β – коэффициент объемного расширения, $T_0 = 290K$, γ_t – микроскопический параметр Грюнайзена.

$$\gamma(V) = -\frac{1}{3} - \frac{V}{2}\left[\frac{\frac{d^2}{dV^2}\left(P_x \cdot V\right)}{\frac{d}{dV}\left(P_x \cdot V^{\frac{2}{3}}\right)}\right]. \qquad (5)$$

Наши расчеты по уравнениям (4) и (5) представлены на рис. 2.

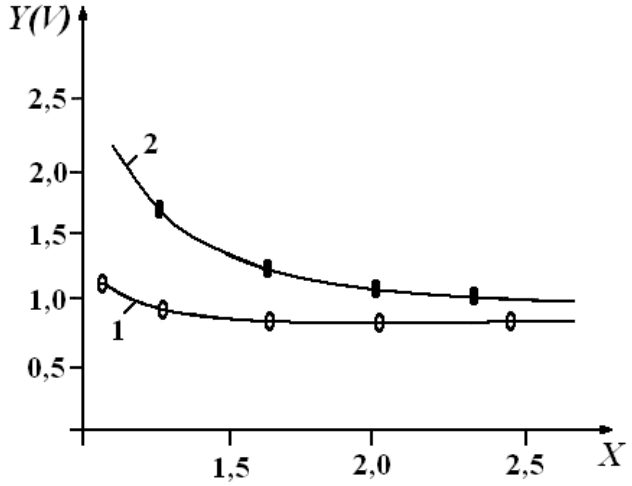


Рис. 2. Зависимость функции Грюнайзена полиэтилена от $x = \rho/\rho_0$, рассчитанные по уравнениям: (4) – кривая 1, (5) – кривая 2

Следует отметить, что аналитическая зависимость $\gamma(V) = C_1 V^{1,25}$ дает хорошую аппроксимацию уравнения (4) и графика зависимости функции Грюнайзена от степени сжатия x при C_1=0,95. Сравнение наших расчетных значений $\gamma(V)$ по уравнению (4) с литературными данными показало хорошее совпадение во всем диапазоне сжатия. А уравнение (5) дает завышенные значения γ (до 40 %) в диапазоне малых степеней сжатия (до x = 1,5) и удовлетворительное совпадение в области сжатий x > 2,0.

Такое расхождение $\gamma(V)$ с данными других авторов можно связать, по-видимому, с тем, что уравнение (5) построено для изотропных твердых тел или веществ, имеющих кубическую симметрию структур, а, как мы знаем, полимерные материалы таковыми не являются.

Таким образом, во всем исследованном диапазоне сжатия наилучшее согласие с расчетными и экспериментальными значениями функции Грюнайзена дает уравнение (4), полученное Молодцом А.М.

При этом необходимо отметить, что вывод этого уравнения не ограничен предположениями о каком-либо типе конденсированного вещества, а само уравнение содержит фундаментальные свойства материала.

Известно, что построение диаграмм состояния полимеров в экстремальных условиях представляет сложную задачу, так как существующие модели уравнений состояний содержат много параметров, значения которых определяются только экспериментально. Кроме того, при расчетах не всегда представляется возможным разделить упругую и тепловую составляющие давления.

На основе мезомеханической модели Панина В.Е. [5] нами предложено уравнение для расчета упругого составляющего давления в экстремальных условиях в виде:

$$P_x(V) = 3\left[3I_1^2 - I_2\right]^{\frac{1}{2}}, \qquad (6)$$

где I_1 и I_2 – полиномы, зависящие от коэффициента Пуассона μ, относительной деформации ε и работы внутренних сил Е.

Помимо уравнения (6), для расчета холодного составляющего давления $P_x(V)$ нами использовано выражение, предложенное Краусом Е.И. в работе [6]:

$$P_x(V) = C_1 V^{\frac{2}{3}} + C_2 H_1(V), \qquad (7)$$

где C_1, C_2 – константы интегрирования, $H_1(V)$ – полином, зависящий от V , α_x , V_0 .

На рис. 3 представлены зависимости полного давления от степени динамического сжатия в полиэтилене. Они рассчитаны по уравнению (1) с использованием зависимостей $\gamma(V)$, представленных на рис. 2, и значений $P_x(V)$, рассчитанных по уравнениям (6) и (7).

Оказалось, что значения полного давления в ПЭ, представленные на рис. 3, хорошо совпадают с данными [1, 7] в диапазоне средних величин сжатия. В области малых степеней сжатия (x < 1,7) значения P, рассчитанные по модели Крауса Е.И., завышены на 10–12 % по сравнению с экспериментальными данными [7] и расчетами P_x по мезомеханической модели.

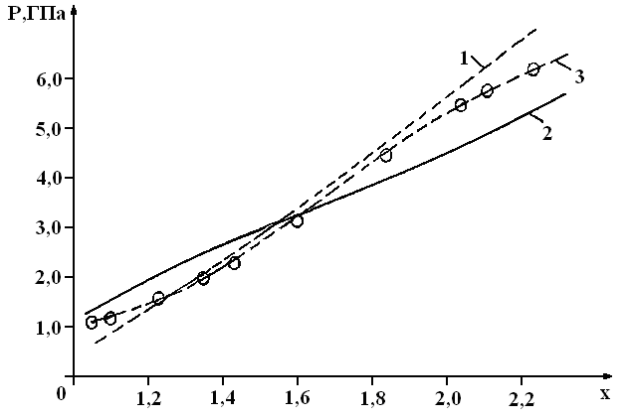


Рис. 3. Зависимости полного давления от степени сжатия в полиэтилене: 1 – $P_x(V)$, рассчитаны по уравнению (6); 2 – $P_x(V)$, рассчитаны по уравнению (7); 3 – наши экспериментальные данные

Далее с использованием данных, представленных на рис. 2 и 3, и фоторегистрограммы процесса высокоскоростного разрушения (рис. 1) построены ударные адиабаты полиэтилена в координатах *D – u* (скорость ударной волны – массовая скорость). Они представлены на рис. 4. Отсюда видно, что на ударной адиабате наблюдается излом при $u = 1{,}5$ *км/с*. Первый участок на этой кривой описывается известным уравнением адиабаты полиэтилена, а второй участок ударной адиабаты свидетельствует о наличии существенных физических превращений в полиэтилене на фронте ударной волны при этих условиях.

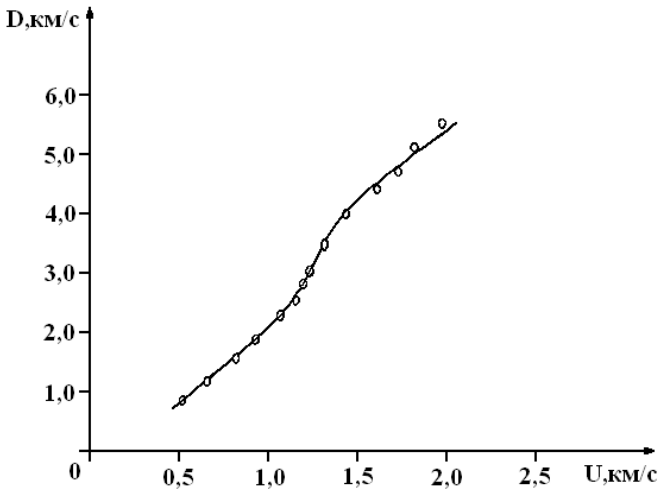


Рис. 4. Ударная адиабата ПЭ

По данным, представленным на рис. 2 и 3, и по уравнению (3) рассчитаны зависимости температуры в ударно-сжатом полиэтилене от давления. При расчете *T(p)* (кривая 1) значения функции Грюнайзена $\gamma(V)$ вычислялись по уравнению Молодца А.М. (4), кривая 2 – по уравнению Крауса Е.И. (5).

Существенным источником информации о свойствах высокомолекулярных веществ в экстремальных условиях является получение экспериментальных данных по измерению температуры достижимого перегрева или температур T_l на спинодали конденсированной фазы.

Расчетная величина температуры на спинодали полиэтилена с плотностью $\rho = 920\ кг/м^3$, $T_{sp} = 785\ K$, по данным [7], близка к верхнему пределу интервала экспериментальных значений $T_l \approx 762 - 780\ K$.

Сравнение данных температуры ударно-сжатого полиэтилена, представленных на рис. 5, показывает, что разброс значений ΔT, вычисленных по разным моделям при давлениях 1,5–2,0 ГПа, составляет порядка 100–120 К, а при давлениях 5,0–6,0 ГПа – 200–250 К. Даже при самых высоких давлениях (6,3 ГПа), достигнутых в наших экспериментах, температура ПЭ на фронте ударной волны, рассчитанная по модели А.М. Молодца, намного ниже температуры достижимого перегрева T_l, приведенной в работе [7], а по модели Крауса Е.И. $T = 792K$ достигает значения T_l.

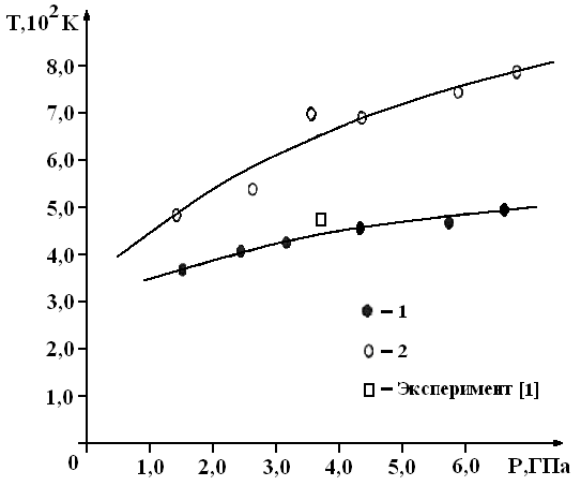


Рис. 5. Зависимость температуры ударно-сжатого полиэтилена от давления:
1 – расчет γ по уравнению (4), 2 – расчет γ по уравнению (5)

В работе [1] проводилась оценка температуры в мишенях из ПММА и ПЭ при воздействии на них ударника из ПЭ со скоростью $\upsilon = 2\,км/с$, исходя из энергетических соображений и стандартной теории ударных волн, что соответствует давлении 3,5 ГПа в случае удара ПЭ по ПЭ.

Среднее значение температуры в мишени из ПЭ в месте контакта с ударником оказалось равным 393 К, что хорошо согласуется с расчетами Т по уравнению (3).

Соответственное значение Т, вычисленное по уравнению Крауса Е.И. (рис. 2, кривая 2), выше на 250 К.

Исходя из приведенного анализа, оценку температуры в мишенях из полимерных материалов в ударно-сжатом состоянии можно проводить по уравнению (3), при расчете зависимости функции Грюнайзена от степени динамического сжатия по модели Молодца А.М.

В заключение отметим, что расчеты по приведенным уравнениям $\gamma(V)$, $P_x(V)$ и $P(V)$ температуры на фронте ударной волны для ПЭ можно проводить во всем исследованном диапазоне сжатия.

В связи с неоднозначностью трактовки результатов расчетов температуры ударно-сжатого ПЭ при высоких значениях динамического давления рекомендуется применять предложенные в данной работе уравнения состояния в диапазоне 2,0 ÷ 6,0 ГПа.

Для расчета зависимости функции Грюнайзена от степени динамического сжатия рекомендуется уравнение Молодца А.М., вывод которого не ограничен предположениями о каком-либо типе конденсированного вещества и содержит только общие фундаментальные свойства материала.

Библиография

1. Кунижев Б.И., Сучков А.С., Темроков А.И., Фортов В.Е. Исследование высокоскоростного взаимодействия в некоторых диэлектриках // Экстремальные состояния вещества. М.: ИВТАН, 1991. С. 169–172.

2. Костин В.В., Кунижев Б.И., Темроков А.И. Динамическое разрушение полиметилметакрилата (ПММА) при ударе // ЖТФ. 1995. Т. 65, В. 7. С. 176–179.

3. Костин В.В., Кунижев Б.И., Сучков А.С., Темроков А.И. Динамическое разрушение полиметилметакрилата (ПММА) при ударе // Препринт ИВТАН № 1 – 136. М., 1992. С. 24.

4. Цечоева А.Х., Куготова А.М., Кунижев Б.И., Ахриев А.С. Функция Грюнайзена некоторых полимеров и их композиций // Глобальный научный потенциал. 2013. Т. 23, № 2. С. 27–31.

5. Панин В.Е. Физическая мезомеханика материалов // Известия РАН. Механика твердого тела. 1999. № 5. С. 76–97.

6. Краус Е.И. Малопараметрическое уравнение состояния твердого вещества при высоких плотностях энергии // Вестник НГУ. Сер. Физика. 2007. Т. 2. Вып. 2. С. 65–73.

7. Хищенко К.В., Ломоносов И.В., Фортов В.Е., Шленский О.Ф. Термодинамические свойства пластиков в широком диапазоне плотностей и температур // ДАН. 1996. Т. 349, № 3. С. 322–325.

УДК 541.6

ПОЛУЧЕНИЕ АЛИФАТИЧЕСКИХ ПОЛИЭФИРОВ С ЗАДАННЫМИ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

[*]Кожаева З.Т.[1], Ошроева Р.З.[1], Орлов А.В.[2], Шаов А.Х.[1], Борукаев Т.А.[1]

[1]Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова
[2]Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

[*]tyzem@bk.ru

Получены сложные полиэфиры на основе алифатических диолов и дикарбоновой кислоты. Определены оптимальные условия синтеза полиэфиров с заданными характеристиками: кислотное число, гидроксильное число, молекулярная масса. Строения полученных полиэфиров подтверждены спектральными методами.

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

PREPARATION OF ALIPHATIC POLYESTERS WITH PRESCRIBED MOLECULAR WEIGHT CHARACTERISTICS

Kozhaeva Z.T.[1], Oshroeva R.Z.[1], Orlov A.V.[2], Shaov A.H.[1], Borukaev T.A.[1]

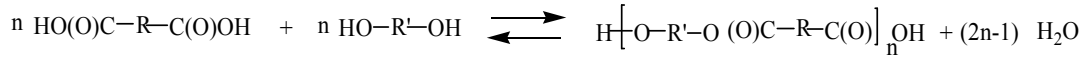
[1]Kabardino-Balkarian State University
[2]Institute of Petrochemical Synthesis named after A.V Topchiev

We got polyesters based on aliphatic diols and dicarboxylic acids. We determined optimal conditions for the synthesis of polyesters with predetermined characteristics: acid number, hydroxyl number, molecular weight. The structure of the obtained polyester is confirmed by spectral methods.

Keywords: polyesters, polycondensation, polyurethanes, acid number, the molecular weight.

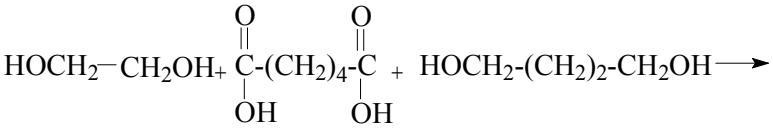
Не так давно были разработаны материалы в виде сложных полиэфиров повышенной функциональности, полученные из жирных дикарбоновых кислот. Данные полиэфиры получают в результате конденсации полигидроксильного инициатора с определенными гидроксиметилированными жирными кислотами [1–4]. Они находят применение в получении гибкого пеноматериала и в других сферах промышленности. Однако для получения данных полиэфиров требуется несколько технологических стадий. Был бы желателен более простой способ получения полиэфиров. В дополнение к этому, полиэфиры в основном имеют первичные гидроксильные группы, которые достаточно реакционноспособны, что сужает сферы применения полиуретанов.

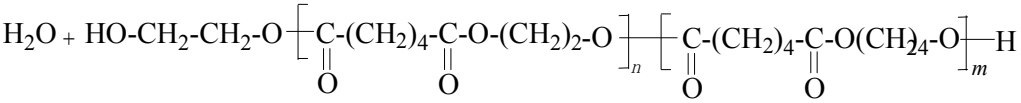
Контроль процесса получения полиуретанов проще всего осуществлять в тех случаях, когда применяются полиэфиры, содержащие только гидроксильные группы. Отсюда ясно, что предпочтительнее использовать полиэфиры с очень низкими кислотными числами и небольшим содержанием воды (меньше 0,1 %) [5–7]. Для получения эластомеров применяют низкомолекулярные линейные полимеры с молекулярным весом около 2000 − полиэтиленгликольадипинат и полиэтиленбутиленгликольадипинат. Данные полиэфиры синтезируются методом термической или каталитической поликонденсации адипиновой кислоты, этиленгликоля и 1,4-бутандиола. Процесс ведется в избытке этиленгликоля с целью получения концевых гидроксильных групп с последующей вакуумной отгонкой избытка этиленгликоля от полученного полиэфира. Синтез их протекает по общей схеме:



При этом 1,4-бутандиол вводится в макромолекулу для нарушения регулярного строения цепи, что позволяет уменьшить степень кристаллизации полиэфира и улучшить морозостойкость изделий из полиуретана на основе такого материала [8].

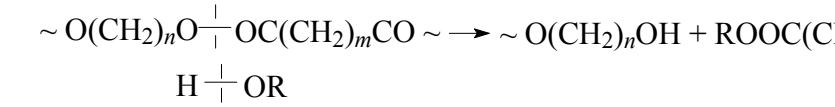
Следует отметить, что, изменяя соотношение диолов – этиленгликоля и 1,4-бутандиола, можно получить различные по свойствам полиэфиры. Схему реакции получения полиэтиленбутиленгликольадипината можно представить следующим образом:





Исходные вещества – диолы – в реакцию поликонденсации сложных полиэфиров берутся в избытке. Это обусловлено тем, что вместе с образующимися низкомолекулярными соединениями возможен унос из реакционной среды и более легколетучего компонента. В результате этого происходит нарушение эквивалентного соотношения исходных веществ, которое тормозит рост цепи. Поэтому вопрос о соотношении компонентов имеет решающее значение как для изучения самой реакции и свойств получающихся продуктов, так и для сознательного управления процессом. Соотношение между диолом и более высокофункциональными гидроксилсодержащими соединениями определяется при этом необходимой степенью разветвления полиэфира. Вводя в реакционную смесь избыток диола и получая промежуточные продукты с концевыми гидроксильными группами, тем самым снижаем возможность отщепления концевой карбоксильной группы, т.е. остановку роста цепи. Отщепление карбоксильных групп в процессе поликонденсации происходит за счет концевых групп макромолекулы полиэфира, которые менее устойчивы, чем карбоксильные группы исходной кислоты.

Полиэфиры при нагревании могут претерпевать деструктивную реакцию алкоголиза, протекающую по схеме:



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

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

Декарбоксилирование концевых групп приводит к прекращению роста цепи олигоэфира:

$\cdots\text{–O(CH}_2)_n\text{OOC(CH}_2)_m\text{COOH} \rightarrow \text{CO}_2 + \cdots\text{–O(CH}_2)_n\text{OOC(CH}_2)_{m-1}\text{CH}_3$

Влияние реакций, приводящих к отщеплению концевых функциональных групп, на молекулярный вес образующегося полиэфира было изучено Коршаком и Рогожиным [9] на примере поликонденсации этиленгликоля с адипиновой кислотой.

Таблица 1

Результаты поликонденсации этиленгликоля с адипиновой кислотой

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

При определенной температуре (табл. 1), зависящей от природы применяемой дикарбоновой кислоты, молекулярный вес полиэфира достигает максимального значения, после чего происходит понижение молекулярного веса вследствие декарбоксилирования.

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

В настоящей работе получены полиэфиры на основе адипиновой кислоты, этиленгликоля и 1,4-бутандиола. При этом, изменяя соотношение спиртов – этиленгликоля и 1,4-бутандиола, – получили различные по своим характеристикам алифатические линейные полиэфиры (кислотное число – 1,7–2 мг КОН/г; гидроксильное число – 60–63 мг КОН/г; молекулярная масса – 1700–2200). Полученные полиэфиры представляли собой вещества от светло-желтого до коричневого цвета, от жидкого до парафинообразного твердого состояния с различной температурой плавления. Так как целью работы было получение жидких линейных полиэфиров, были проведены сравнительные синтезы адипиновой кислоты с этиленгликолем для установления оптимального соотношения исходных веществ и получения полиэфира с низкой температурой плавления. Далее для нарушения регулярного строения цепи и получения жидких полиэфиров в макромолекулы полимера целенаправленно вводили 1,4-бутандиол. Оптимальное соотношение исходных веществ кислота: диол составляет 1:1,2 (соотношение этиленгликоль: 1,4-бутандиол – 0,8:0,4). Полиэфиры получались с количественными выходами 85–95 % от суммы загружаемых компонентов (табл. 2).

Таблица 2

Состав и свойства сложных полиэфиров

№ п/п	Исходные реагенты	Молярное соотношение исходных реагентов	Время синтеза, час	$T_{пл}$, °С	Выход, %
1	АК:ЭГ	1:1	4	55	87
2	АК:ЭГ	1:1,2	4	30	93
3	АК:ЭГ	1:1,5	4	38	86
4	АК:ЭГ	1:1,7	4	34	85
5	АК:ЭГ	1:2	4	33	87
6	АК:ЭГ:1,4-БД	1:0,6:0,6	4,5	Вязкая однородная жидкость	90
7	АК:ЭГ:1,4-БД	1:0,7:0,5	5	Вязкая однородная жидкость	92
8	АК:ЭГ:1,4-БД	1:0,8:0,4	4,5	Вязкая однородная жидкость	95
9	АК:ЭГ:1,4-БД	1:0,5:0,7	5	37	89
10	АК:ЭГ:1,4-БД	1:0,4:0,8	5	40	90

Примечание: АК – адипиновая кислота; ЭГ – этиленгликоль, 1,4-БД – 1,4-бутандиол.

Строение полученных полиэфиров подтверждали с помощью ИК-спектроскопии (рисунок).

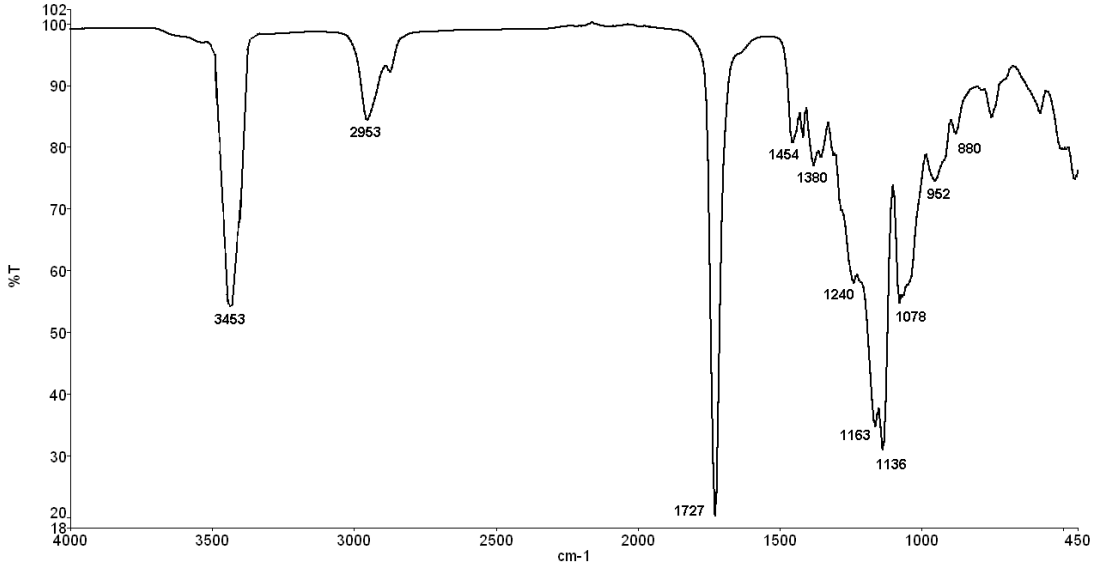


Рисунок. ИК-спектр полиэтиленбутиленгликольадипината

Анализ ИК-спектра полиэтиленбутиленгликольадипината показал, что в спектрограмме не содержатся полосы поглощения при 3560–3500 и 2700–2500 $см^{-1}$, которые соответствуют валентным колебаниям свободных и связанных водородными связями гидроксильных групп в карбоксильных фрагментах. В спектре полиэфира отсутствует полоса поглощения карбонильной группы, которая соответствует полосе поглощения карбоксильной группы адипиновой кислоты в области 1686 $см^{-1}$. В спектре полиэфира присутствует полоса поглощения в области 1727 $см^{-1}$, которая соответствует валентным колебаниям карбонильной группы в сложноэфирном фрагменте. В области 2953 $см^{-1}$ слабо появляется полоса поглощения, соответствующая валентным колебаниям метиленовых групп. Полоса поглощения 1454 $см^{-1}$ отвечает ножничным колебаниям метиленовых групп. В области 1300–1050 $см^{-1}$ проявляются несколько интенсивных полос поглощения эфирной связи С-О-С. При 1380 $см^{-1}$ проявляются плоские деформационные колебания групп –ОН. В спектре полиэфира присутствует полоса поглощения концевых гидроксильных групп при 3453 $см^{-1}$ (рисунок). Результаты исследования подтверждают, что приведенный ИК-спектр соответствует полученному полиэфиру.

Таким образом, синтезированы сложные полиэфиры на основе адипиновой кислоты, этиленгликоля и 1,4-бутандиола, которые в дальнейшем могут быть использованы для получения полиуретанов. Установлено, что, варьируя соотношение диолов (этиленгликоля и 1,4-бутандиола), можно получать полиэфиры, характеризующиеся различной молекулярной массой и кислотным числом.

Работа выполняется при финансовой поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере в рамках выполнения задания № 0003729 ГУ1/2014.

Библиография

1. Lindner R., Garthwaite I. Method of diagnosis of infection by mycobacteria and reagents therefor. Patent WO2010096882 A1. 2010.

2. Plotkin K. Building construction method and system. Patent WO2010096883 A1. 2010.

3. Ceausescu E., Sdrula C., Hintz A.-M., Pirlog M. Polyesters for polyurethanes // Linear polyesters with predetermined characteristics. Congr. Chem. Abstr. Part 1. Bucharest, 1981. P. 30.

4. Yeater R.P. Polyester polyols and mixtures made therefrom. United States Patent. 4525575. 1985.

5. Нуруллина Е.В., Голубовская И.В., Улитина С.А., Палютин Ф.М. Способ получения сложных полиэфиров для полиуретанов (варианты). Патент РФ 2286358 С2, МПК C08G 63/12, 2004.

6. Аверьянов Д.Н., Батракова А.В., Самуилов Я.Д., Спиридонова Р.Р., Кочнев А.М. Синтез сложных полиэфирдиолов на основе ряда дикарбоновых кислот с различными спиртами под действием микроволнового излучения // Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений: тезисы докладов 12-й межд. конф. молодых ученых, студентов и аспирантов. Казань, 2008. С. 172.

7. Кудюков Ю.П., Пащенко В.Л., Коротун Г.И., Бобровский В.И. Способ получения полиэфиров для эластичных пенополиуретанов. Патент РФ 2024556, МПК C08G63/12, C08G18/42, 1994.

8. Вейнберг И.А. Новое в производстве обуви высокого качества методом жидкого формования. М.: Легкая индустрия, 1980. 50 с.

9. Коршак В.В., Виноградова С.В. Равновесная поликонденсация. М.: Наука, 1968. 445 с.

УДК 678-13

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИБУТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА И БЛОК-СОПОЛИМЕРА НА ЕГО ОСНОВЕ МЕТОДОМ ТВЕРДОФАЗНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

[*]Мамхегов Р.М., Кожаева З.Т., Мамхегова Р.М., Алакаева З.Т., Борукаев Т.А.

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

[*]mamheg@bk.ru

Твердофазной поликонденсацией получены высокомолекулярные блок-сополимеры на основе полибутилентерефталата и политетраметиленоксида. Показано, что блок-сополимеры с содержанием 3–5 % блоков политетраметиленоксида обладают комплексом улучшенных свойств.

Ключевые слова: полибутилентерефталат, политетраметиленоксид, блок-сополимеры, полиэфиры, синтез, твердофазная поликонденсация, свойства.

PREPARATION OF ALIPHATIC POLYESTERS WITH PRESCRIBED MOLECULAR WEIGHT CHARACTERISTICS

Mamhegov R.M., Kozhaeva Z.T., Mamhegova R.M., Alakaeva Z.T., Borukaev T.A.

Kabardino-Balkarian State University

We used solid state polycondensation to get high molecular polybutylene terephthalate and block-copolymers based on it together with politetrametilenokside. It is seen that copolymers blocks containing 3–5 % of politetrametilenoxide blocks have a set of improved properties.

Keywords: polybutyleneterephthalate, politetrametilenoxside, block-copolymers, polyesters, synthesis, solid phase polycondensation, properties.

Одной из основных задач современной химии является синтез новых и модификация уже имеющихся полимеров, которые обладали бы комплексом новых или улучшенных физико-химических свойств. Особый интерес представляют ароматические полиэфиры, обладающие высокой термопластичностью. Одни из таких материалов, которые достаточно известны, − полиэтилентерефталат (ПЭТ) и полибутилентерефталат (ПБТ). При этом последний (ПБТ) и блок-сополимеры (БСП) на его основе имеют хорошее сочетание физико-химических и технологических свойств. Стабильность изделий из ПБТ и материалов на его основе дает возможность формования сложных деталей. Однако существует проблема, связанная с - получением ПБТ с достаточно высокими молекулярно-массовыми характеристиками. В связи с этим актуальной является разработка отечественной технологии получения ПБТ с достаточно высокой молекулярной массой [1–3]. Это особенно важно, так как основными областями применения ПБТ являются электротехническая, радиоэлектронная и машиностроительная, где он используется в качестве полимерной матрицы. С этих позиций большой интерес представляет применение твердофазной поликонденсации как способа для получения высокомолекулярного ПБТ, так как именно в этом случае можно создать наиболее благоприятные условия для протекания поликонденсации (высокие температуры).

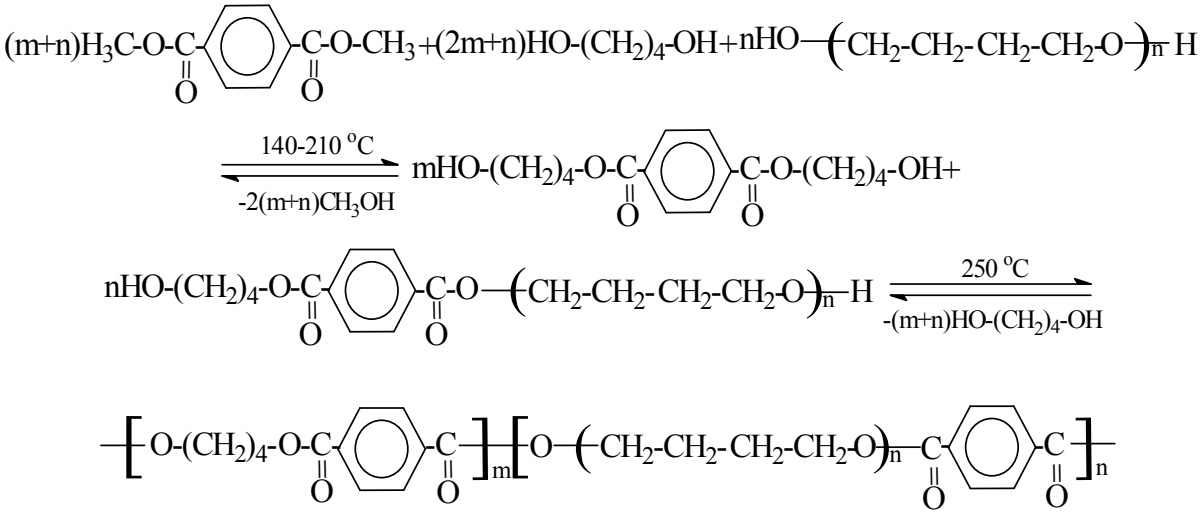
Твердофазная поликонденсация получила широкое применение в синтезе и модификации термостойких полимеров. В частности, при высокой температуре плавления ПБТ (оптимальный режим переработки 250 °С, температура формы 100±10 °С) степень кристалличности полимера составляет от 30 до 40 % масс. Кроме того, ПБТ имеет низкую температуру стеклования (45 °С). Это приводит к сужению области рабочих температур для изделий, работающих под нагрузкой. Поэтому не менее 70 % от объема производства ПБТ используют в виде стеклонаполненных (от 5 до 40 % масс.) композитов.

Следует отметить, что интерес вызывают и БСП, содержащие жесткие блоки ПБТ и гибкие фрагменты простых алифатических полиэфиров [4], в частности, политетраметиленоксида (ПТМО) [5–6]. Как показали исследования, оптимальным комплексом технологических и физико-химических свойств среди БСП обладают полученные на основе полибутилентерефталата и политетраметиленоксида [7]. Объясняется это тем, что ПБТ перерабатывают при 250 °С, а гибкоцепной ПТМО позволяет снизить температуру переработки полимера и улучшить гидрофобность, бензомаслостойкость полиэфира. Кроме того, быстрая кристаллизация блоков ПБТ обеспечивает хорошее фазовое разделение блоков и высокие деформационно-прочностные свойства БСП.

Состав БСП может изменяться в очень широких пределах (от 0 до 100 % содержания эластичного или жёсткого компонента). В зависимости от содержания алифатических блоков БСП могут проявлять свойства эластомеров (менее 20 % ПТМО), термоэластопластов (20–80 % ПТМО) и ударопрочных термопластов конструкционного или волоконного назначения (более 80 % ПТМО) [8–9].

Синтез ПБТ и ПБТ-ПТМО(1000) в расплаве

Синтез БСП состава ПБТ+ПТМО проводили в две стадии, последовательно проводя реакцию переэтерификации диметилтерефталата при взаимодействии со смесью 1,4-бутандиола и олиготетраметиленоксиддиола, а затем реакцию сополиконденсации:



Процесс осуществляется в расплаве без применения растворителей при температуре 140–210 °С в течение 6–8 ч и сопровождается выделением метанола на первой стадии и избытка 1,4-бутандиола – на второй. Свойства полученных БСП приведены в таблице.

Таблица

Состав и свойства полимеров и сополимеров

№ п/п	Содержание блоков, % масс.		□, дл/г 25 ºС	ПТР, г/10 мин	Ударная вязкость, кДж/м^2	□$_p$, МПа	ε_p, %	Теплостойкость по Вика, ^{0}С
	ПБТ	ПТМО						
1	100,0	–	0,87	9,7[a)]	7,2	62	90	350
2	99,0	1,0	0,86	10,0[a)]	7,5	59	90	348
3	98,0	2,0	0,85	10,2[a)]	8,3	57	90	346
4	97,5	2,5	0,83	10,25[a)]	9,0	56	90	345
5	97,0	3,0	0,74	11,3 [a)]	11,2	52	90	343
6	95,0	5,0	0,75	12,4 [a)]	7,3	48	170	340
7	90,0	10,0	0,77	15,5[б)]	3,9	39	310	335

а) Т = 230 ºС; б) Т = 220 ºС

Как видно из таблицы, в зависимости от процентного соотношения эластичных и жестких блоков существенно различаются свойства БСП. Приведенная вязкость образцов, измеренная в дихлоруксусной кислоте при 25 ºС, достаточно высока (0,69–0,87 дл/г).

Для различных составов БСП наиболее оптимальной температурой переработки является 235 ºС, причем полученные БСП по своим физико-механическим свойствам относятся к термоэластопластам, обладающим одновременно высокими значениями прочности и разрывного удлинения. При этом, как видно из таблицы, с увеличением содержания блоков ПТМО относительное удлинение ε_p при разрушении БСП повышается.

Следует заметить, что напряжение разрушения (σ_p) и разрывная прочность при малых скоростях растяжения БСП образцов падает с ростом доли ПТМО. Очевидно, это связано с тем, что происходит внутриструктурная пластификация. Последнее обстоятельство приводит к тому, что макромолекулы БСП имеют возможность скользить относительно друг друга, увеличивая деформацию, до которой полимер еще не разрушается, причем макромолекулы способны перестраиваться относительно соседних макромолекул. Все эти обстоятельства в конечном итоге приводят к тому, что полимер долго не разрушается.

Увеличение содержания блоков ПТМО практически не ухудшает ударную вязкость, но существенно улучшает технологические характеристики (значение ПТР увеличивается). Это дает возможность понизить энергозатраты на переработку, что выгодно экономически.

Твердофазная поликонденсация полибутилентерефталата

С целью получения более высокомолекулярных полимеров часто используют твердофазную поликонденсацию, которая имеет большое практическое значение при синтезе полиэфиров, в результате чего этот метод стал основным промышленным способом получения экструзионных марок таких крупнотоннажных полимеров, как полиэтилентерефталат (ПЭТ) и полибутилентерефталат (ПБТ).

Суть метода заключается в том, что синтезированный и высушенный форполимер подвергают термической обработке в атмосфере инертного газа или в вакууме. В ходе реакции отгоняются низкомолекулярные продукты прямой и побочной реакции. Благодаря увеличенным молекулярно-массовым характеристикам полимер имеет улучшенные физико-химические свойства, а также характеризуется незначительным содержанием концевых карбоксильных групп.

При проведении твердофазной поликонденсации мономер или олигомер нагревают в течение длительного времени при повышенных температурах, но ниже температуры плавления полимера (иногда и мономера). Поликонденсацию осуществляют в интервале 150–400 °С. В зависимости от природы реагентов и температуры различают различные разновидности твердофазной поликонденсации. В случае ПБТ проводят твердофазную поликонденсацию олигомеров и полимеров [10].

При поликонденсации олигомеров процесс протекает в две стадии. В начале поликонденсации в расплаве или растворе получают сравнительно низкомолекулярные полимеры-олигомеры (преполимеры, форполимеры). Дальнейшую их поликонденсацию проводят уже в самой твердой фазе. Таким образом, поликонденсация в этом случае протекает при температуре выше температуры плавления мономера, но ниже температуры плавления полимера. Структурные факторы при твердофазной поликонденсации, связанные со строением мономеров, не играют роли; большое значение приобретают строение молекулы олигомера, особенности конформационного строения полимерной цепи и его надмолекулярная структура.

При поликонденсации в твердой фазе возникает своеобразное противоречие: для ускорения процесса следует повышать температуру синтеза, но повышение температуры может привести к слипанию частиц порошка. Поэтому необходимо предусмотреть меры по предотвращению слипаемости частиц порошка форполимера. В настоящее время, например, для предотвращения слипания частиц ПЭТ последние обрабатывают органическими жидкостями, вызывающими их кристаллизацию, после которой частицы не слипаются [11–12]. Используют также интенсивную вибрацию для предотвращения слипаемости на ранних стадиях [13], а также применяют добавки – тальк и другие инертные мелкодисперсные порошки (от 0,1 % до 10 % от массы полимера) [14].

В работе [15] авторами методом твердофазной поликонденсации получен ПБТ, который можно перерабатывать экструзией, использовать для изоляции проводов, а также применять для производства оптоволокон.

В настоящей работе твердофазной поликонденсацией нами получен ПБТ с числом карбоксильных групп 10 10^{-6}г/экв/г и приведенной вязкостью 0,9–1,4 дл/г, измеренную при температуре 25 °С в *о*-хлорфеноле. При этом твердофазной поликонденсации подвергали предварительно полученный нами ПБТ. Синтез форполимера − ПБТ проводили следующим образом: диметилтерефталат и 1,4-бутандиол в молярном соотношении 1,1:2,0 подвергаются реакции переэтерификации в реакторе при температуре 150–200 °С в присутствии катализатора (тетрабутоксититана) до тех пор, пока не прореагирует 75–98 % метильных групп полиэфира. На следующей стадии ПБТ полимеризуют при температуре от 200 до 250 °С и в вакууме от 0,3 до 0,1 мм рт.ст.

Для снижения концентрации карбоксильных групп в процессе синтеза ПБТ можно использовать соединения щелочных металлов, аммония или аминов. Например, методом твердофазной поликонденсации нагреванием синтезированных в присутствии соединений щелочных металлов частиц форполимера ПБТ, при температуре ниже температуры плавления полимера на 50–60 °С, получены полимеры с приведенной вязкостью 1,58–1,82 дл/г, измеренную при 30 °С, в смеси фенол/тетрахлорэтан.

Таким образом, нами получены ПБТ и БСП на основе ПБТ и ПТМО, которые обладают комплексом ценных свойств. Кроме того, данные полимеры могут быть подвержены твердофазной поликонденсации с целью увеличения их молекулярно-массовых характеристик. В свою очередь, это приведет к значительному изменению физико-химических и технологических свойств исходного полимера.

Библиография

1. Бюллер К.У. Тепло- и термостойкие полимеры. М.: Химия, 1984. 1056 с.

2. Сторожук И.П., Карданов А.А., Песецкий С.С., Юхимец Н.В. Композиционные материалы на основе полибутилентерефталата и полиэфирного термоэластопласта // Разработка импортозамещающих технологий и материалов в химической промышленности: Тез. докл. Междун. науч.-техн. конф. Минск, 1999. С. 93–94.

3. Сторожук И.П. Блок-сополимеры поликонденсационного типа на основе полиэфиров и ряда других полимеров: дисс. … докт. хим. наук. М., 2002. 541 с.

4. Криваткин А.М., Гвоздев Д.В., Чижикова И.А. Термопластичная композиция. Пат. России № 2052473, МКИ С 08 L 67/02. 1992.

5. Witsiepe W.K., Brown M., Hoeschele G.K. Processing, structure and properties of block copolymers // Polymerization and new polymers / ed. by N.A. Platzer. Washington: Amer. Chem. Soc., 1973. P. 39–60.

6. Chen Y., Zhu L. Wavelength-dependent photolysis of glyoxal in the 290–420 nm region // J. Phys. Chem. 2003. P. 4643–4651.

7. Глуховской В.С., Попова Г.И., Сторожук И.П. Термоэластопласты с полярными блоками. Сер. Пром-ть синтетич. каучука. М.: ЦНИИТЭ Нефтехим, 1985. 43 с.

8. Булай А.Х., Урман Я.Г., Медведева Ф.М., Олоним И.Я., Пин Л.Д. Исследование полиэфирных термоэластопластов методом ЯМР // Высокомол. соед. 1982. Т. А24, № 9. С. 1879–1888.

9. Jelinski I.W., Kiseleva V.I., Krivandin A.V., Fornal J., Blaszczak W. Orientation, structure, wet spinning, and molecular basis for supercontraction of spider dragline silk // Makromolecules. 1983. V.16, N 3. P. 409–415.

10. Destree X.P., Lazzari A.A. Industrial floor and construction method. Заявка ЕВП №678552, МКИ С08 К5/42, 1994.

11. Zoetbrood Z., Gijsbertus J., Johannes S. Process for drying polyester chips. United States Patent. № 3014011. 1961.

12. Stern B.A., Layton R. Polymerizing diester of bisphenol a with isophthalic and/or terephthalic acid. United States Patent. № 3780148. 1991.

13. Coffee R.D., Edwards R.B., Perlowski J.S. Fluidized powder polymerization process for polyesters. United States Patent. № 3330809. 1967.

14. Maxion E.J. Polycondensation of solid polyesters with anticaking agents. United States Patent. № 3544523. 1970.

15. Akagi N., Nagano H., Umeda M., Tadokoro N., Miyajima K. Polybutylene terephthalate having low carboxyl group concentration and loose tube for optical fiber comprising the same. United States Patent. № 5709916. 1998.

УДК [544.344.9+544.016] (043.3)

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ПРОЦЕССА ХИМИЧЕСКОГО СПОСОБА СИНТЕЗА ПОРОШКОВ ОКСИДНЫХ ВОЛЬФРАМОВЫХ БРОНЗ В РАСПЛАВАХ ВОЛЬФРАМАТ-БОРАТ-ОКСИДНЫХ СИСТЕМ

***Шурдумов М.Б., Шурдумов Б.К., Шурдумов Г.К., Шурдумов А.Б., Черкесов З.А.**

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

***murat.shurdum@gmail.com**

В работе теоретически в рамках концепции Люкса о кислотно-основных равновесиях в ионных расплавах и экспериментально обоснован механизм процесса химического способа синтеза порошков оксидных вольфрамовых бронз в расплавах вольфрамат-борат-оксидных систем. Результаты этих исследований защищены патентом РФ.

Ключевые слова: вольфрамат (борат) натрия, оксид, вольфрам, порошок, синтез, бронзы.

STUDY OF THE MECHANISM OF THE CHEMICAL SYNTHESIS METHOD POWDERS OXIDE TUNGSTEN BRONZES IN MELTS TUNGSTATE-BORATE-OXIDE SYSTEMS

***Shurdumov M.B., Shurdumov B.K., Shurdumov G.K., Shurdumov A.B., Cherkesov Z.A.**

Kabardino-Balkarian State University

The paper theoretically, within the concept of a Lux acid-base balance in ionic melts and experimentally proved the mechanism of the chemical synthesis method powders oxide tungsten bronzes in molten tungstate-borate-oxide systems. The results of these studies are patented.

Keywords: tungstate (borate), sodium, oxide, tungsten, powder, synthesis, bronze.

Вольфрам, его соединения и новые материалы на их основе находят широкое применение в различных областях науки, техники и технологии. Одним из перспективных соединений вольфрама для создания новых материалов с уникальными физическими и химическими свойствами является оксид вольфрама (VI). Это одно из немногих кристаллических веществ, в котором октаэдры соединяются исключительно вершинами и образуют пустоты, окруженные двенадцатью атомами кислорода, куда без искажения решетки может поместиться ион размером меньше или равный кислородному. Такие ионы, как Li^+, Na^+, и K^+, имеющие меньшие размеры, чем ион кислорода, внедряясь в решетку оксида вольфрама (VI), образуют так называемые оксидные вольфрамовые бронзы (ОВБ), впервые полученные Веллером в 1824 г. восстановлением паравольфрамата щелочного металла в токе сухого водорода.

Этот класс соединений с общей формулой Me_xWO_3, где Me – Li, Na и K, а x – отношение числа атомов щелочного металла к числу атомов вольфрама, относится к нестехиометрическим соединениям и представляет собой твердые растворы внедрения на основе структуры оксида вольфрама (VI) с внедряющимися атомами щелочного металла. Оксидные вольфрамовые бронзы в зависимости от значения «x» обладают металлическими, полупроводниковыми, электродными, электрохромными, каталитическими и пигментными свойствами и устойчивы к воздействию кислот и щелочей. Указанные уникальные физико-химические свойства оксидных вольфрамовых бронз свидетельствуют о том, что они являются перспективными неорганическими материалами для создания новой техники и технологии. Поэтому разработка физико-химических основ относительно простых методов синтеза оксидных вольфрамовых бронз в виде высокодисперсных порошков с целью использования их, например, в качестве катализаторов и пигментов, а также изготовления из них деталей сложной конфигурации методами порошковой металлургии является актуальной задачей.

В связи с этим в лаборатории физической химии ионных расплавов и физико-химических основ синтеза соединений молибдена и вольфрама в конденсированных средах Кабардино-Балкарского госуниверситета в рамках фундаментальной научной проблемы «Гетерогенные равновесия, процессы и свойства фаз в конденсированных многокомпонентных системах, включающих соединения молибдена и вольфрама и синтез на их основе микро- и нанодисперсных порошков функциональных материалов» систематически проводятся НИР по разработке физико-химических основ относительно простых методов синтеза порошков оксидных вольфрамовых бронз ОВБ. К настоящему времени сотрудниками лабо-

ратории разработаны и защищены патентами РФ новые, относительно простые химические методы синтеза порошков ОВБ в среде высоковязких расплавов вольфрамат-фосфат-оксидных, вольфрамат-фосфатных, вольфрамат-фосфат-оксид-хлоридных и вольфрамат- фосфат-хлоридных систем.

Настоящая работа является продолжением этих работ и посвящена исследованию механизма процесса химического способа синтеза порошков ОВБ в среде высоковязких расплавов вольфрамат-борат-оксидных систем, который представляет значительный теоретический и практический интерес для разработки технологии химического способа их получения.

Химический способ синтеза ОВБ в расплавах поливольфраматных систем с использованием в качестве восстановителя порошка металлического вольфрама предложил Страуманис [1]. По его схеме эта реакция при x=1 выражается уравнением:

$$3Na_2WO_4+3WO_3+W \leftrightarrow 6NaWO_3. \quad (1)$$

Уравнение (1), на наш взгляд, правильно отражая суть процесса, приводит к представлению о существовании оксида вольфрама (VI) в расплаве в молекулярной форме, что является не совсем точным.

В связи с этим необходимо установить ионный состав расплавов вольфрамат-борат-оксидных систем и механизм процесса взаимодействия компонентов в расплавах этих систем.

Для решения этой задачи, например, систему Na_2WO_4–WO_3–$Na_2B_4O_7$ «разделим» на три системы: $Na_2B_4O_7$–WO_3, Na_2WO_4–WO_3 и Na_2WO_4–$Na_2B_4O_7$ и рассмотрим взаимодействие компонентов этих систем в расплаве в рамках концепции Люкса о кислотно-основных равновесиях в ионных расплавах [2]. Люкс (цитируется по Ю.К. Делимарскому), развивая общую теорию кислот и оснований Льюиса применительно к ионным расплавам, предложил считать основаниями вещества, способные отщеплять ионы кислорода. По Люксу основание – донор кислородных ионов, тогда кислота – акцептор кислородных ионов. Таким образом:

$$\text{основание} \leftrightarrow \text{кислота} + O^{2-}.$$

В системах Na_2WO_4 – WO_3 и $Na_2B_4O_7$ – WO_3, очевидно, вольфрамат и тетраборат натрия можно считать основаниями, а оксид вольфрама (VI) – кислотой. Тогда взаимодействия оксида вольфрама (VI) с вольфраматом и тетраборатом натрия можно представить следующим образом:

$$WO_4^{2-} + WO_3 \leftrightarrow W_2O_7^{2-}; \quad (2)$$

$$B_4O_7^{2-} + 2WO_3 \leftrightarrow W_2O_7^{2-} + 2B_2O_3. \quad (3)$$

Предположение о том, что вольфрамат и тетраборат натрия можно считать основаниями, а оксид вольфрама (VI) – кислотой, подтверждаются расчетами орбитальной электроотрицательности компонентов [3], входящие в систему по Маликену:

$$æ = \sum n_i æ_i / \sum n_i, \quad (4)$$

где æ – орбитальная электроотрицательность вещества, эВ;

$æ_i$ – орбитальная электроотрицательность атома, эВ;

n_i – число атомов данного сорта в формульной единице молекулы.

Из расчета орбитальной электроотрицательности вольфрамата и тетрабората натрия и оксида вольфрама (VI) следует, что $æ_{WO_2} = 6{,}715$, а $æ_{Na_2WO_4} = 5{,}84$ и $æ_{Na_2B_4O_7} = 5{,}84$, т.е. оксид вольфрама (VI) является более кислым веществом и протекание в системах реакций по уравнениям (2 и 3) возможно.

Из уравнений (2) и (3) следует, что из расплава как бы исключается WO_3, но это исключение формальное, так как, исходя из механизма процесса образования комплексного иона $W_2O_7^{2-}$, следует, что его можно разложить на две составляющие частицы – вольфрамат-ион WO_4^{2-} и оксид вольфрама (VI). Таким образом, ион $W_2O_7^{2-}$ «поставляет» в расплав частицы WO_3, т.е. расплав является источником WO_3 [4]. Последний, очевидно, восстанавливается порошком металлического вольфрама до оксида вольфрама (IV):

$$2WO_3+W \leftrightarrow 3WO_2. \quad (5)$$

В последующем оксид вольфрама (IV) восстанавливает вольфрамат щелочного металла до бронзы по уравнению:

$$Na_2WO_4+WO_2 \leftrightarrow 2NaWO_3. \quad (6)$$

Для выявления характера взаимодействия компонентов в расплавах двойных систем $Li_2(Na_2; K_2)WO_4$ – $Li_2(Na_2; K_2)B_4O_7$ проведен расчет орбитальных электроотрицательностей компонентов этих систем по Маликену (табл. 1).

Таблица 1

Орбитальная электроотрицательность компонентов систем
$Li_2(Na_2; K_2)\,WO_4 – Li_2(Na_2; K_2)B_4O_7$

№ п/п	I компонент	æ, эВ	II компонент	æ, эВ	Δ æ$_i$
1	Li_2WO_4	5,81	$Li_2B_4O_7$	5,8	0,05
2	Na_2WO_4	5,77	$Na_2B_4O_7$	5,84	0,07
3	K_2WO_4	5,65	$K_2B_4O_7$	5,79	0,14

Как следует из данных табл. 1, орбитальная электроотрицательность тетраборатов и вольфраматов щелочных металлов весьма близка и составляет в среднем 1,5 %, и, очевидно, Δ æ$_i$ (табл. 1) находится в доверительном интервале определения орбитальных электроотрицательностей атомов компонентов систем. С другой стороны, согласно концепции Люкса, считая вольфрамат щелочного металла, например, вольфрамат натрия, основанием, а тетраборат натрия – кислотой, можно написать следующее уравнение:

$$WO_4^{2-} + B_4O_7^{2-} \leftrightarrow WO_3 + 4BO_2^- . \qquad (7)$$

Из сравнения уравнения (7) с данными табл. 1 следует, что оно не может иметь место в расплаве из-за близости орбитальных электроотрицательностей. Таким образом, в данном случае, вероятно, мы имеем раствор расплавов вольфрамата и тетрабората щелочного металла. Из данного заключения следует важный вывод, что механизм процесса синтеза ОВБ в среде высоковязких расплавов тройных систем Li(Na, K)//B_4O_7, WO_4–WO_3, очевидно, такой же, как и в двойной системе «вольфрамат щелочного металла – оксид вольфрама (VI)». При этом высокая вязкость расплавов вольфрамат-борат-оксидных систем [5] из-за заторможенности диффузионных процессов приводит к образованию высокодисперсных порошков ОВБ.

Из механизма процесса химического способа синтеза порошков оксидных вольфрамовых бронз в расплавах тройных вольфрамат-борат-оксидных систем следует, что в расплавах двойных Me_2WO_4 – $Me_2B_4O_7$ (Me – Li, Na, K) и тройных взаимных систем и Li, Na(Na, K;Li, K)//B_4O_7, WO_4, где компоненты систем образуют раствор расплавов из вольфраматов и тетраборатов щелочных металлов, можно синтезировать химическим способом порошки одно- и двущелочных оксидных вольфрамовых бронз и в отсутствие оксида вольфрама (VI) в среде высоковязких расплавов с использованием в качестве восстановителя оксида вольфрама (IV), что значительно упрощает и удешевляет синтез порошков ОВЮ в расплавах этих систем.

Для обоснования приведенных выше теоретических положений по характеру взаимодействия компонентов в расплавах вольфрамат-борат-оксидных и вольфрамат-боратных систем нами проведены экспериментальные исследования по синтезу порошков ОВБ в среде высоковязких расплавов указанных систем.

Ниже в табл. 2–5 приведены результаты синтеза порошков оксидных вольфрамовых бронз в расплавах тройных и тройных взаимных систем Li(Na; K)//B_4O_7, WO_4–WO_3 и Li, Na (Na, K; Li, K)//B_4O_7, WO_4 с использованием в качестве восстановителей порошка металлического вольфрама или оксида вольфрама (IV).

Таблица 2

Результаты синтеза порошков ОВБ в расплавах эвтектических составов системы Li//B_4O_7, WO_4–WO_3

№ п/п	Состав, мол. %			t пл., °С	Состав ОВБ	Цвет ОВБ	Средний размер частиц, мкм
	Li_2WO_4	WO_3	$Li_2B_4O_7$				
1	62	22	16	565	$Li_{0,57}WO_3$	фиолетовый	3
2	40	42	18	570	$Li_{0,55}WO_3$	фиолетовый	1–3
3	33	32	35	560	$Li_{0,40}WO_3$	сине-фиолетов	0,3 ÷ 1

Таблица 3

Результаты синтеза порошков ОВБ в расплавах эвтектических составов системы Na//B_4O_7, WO_4–WO_3

№ п/п	Состав, мол. %			t пл., °С	Состав ОВБ	Цвет ОВБ	Средний размер частиц, мкм
	Na_2WO_4	WO_3	$Na_2B_4O_7$				
1	66	17	17	570	$Na_{0,92}WO_3$	желтый	0,5 ÷ 3
2	43	20	37	565	$Na_{0,82}WO_3$	оранжевый	0,5 ÷ 2
3	25	30	45	560	$Na_{0,76}WO_3$	оранжевый	0,3 ÷ 1

Таблица 4

Результаты синтеза порошков ОВБ в расплавах эвтектических составов системы К//B_4O_7, WO_4–WO_3

№ п/п	Состав, мол. %			t пл., °С	Состав ОВБ	Цвет ОВБ	Средний размер частиц, мкм
	K_2WO_4	WO_3	$K_2B_4O_7$				
1	55	15	10	580	$K_{0,52}WO_3$	красный	1,5 ÷ 3,0
2	35	30	35	570	$K_{0,48}WO_3$	красно-фиолетовый	1,0 ÷ 3,0
3	22	33	45	550	$K_{0,45}WO_3$	красно-фиолетовый	0,5 ÷ 2,5

Таблица 5

Результаты синтеза порошков ОВБ в расплавах эвтектических составов системы Li, Na//B_4O_7, WO_4

№ п/п	Состав, мол. %			t пл., °С	Состав ОВБ	Цвет ОВБ	Средний размер частиц, мкм
	Li_2WO_4	Na_2WO_3	$Li_2B_4O_7$				
1	35	55	10	460	$(Li, Na)_{0,90}WO_3$	желтый	1,0÷3,0
2	40	40	20	470	$(Li, Na)_{0,82}WO_3$	оранжевый	
3	11	37	52	450	$(Li, Na)_{0,50}WO_3$	малиновый	

Таблица 6

Результаты синтеза порошков ОВБ в расплавах эвтектических составов системы Na,K//B_4O_7, WO_4

№ п/п	Состав, мол. %			t пл., °С	Состав ОВБ	Цвет ОВБ	Средний размер частиц, мкм
	Na_2WO_4	K_2WO_3	$Na_2B_4O_7$				
1	55	25	20	575	$(Na, K)_{0,85}WO_3$	желто-оранжевый	1,0 ÷ 3,0
2	18	27	55	550	$(Na, K)_{0,48}WO_3$	фиолетовый	
3	46	40	14	580	$(Na, K)_{0,80}WO_3$	оранжевый	

Из данных табл. 2–6 следует, что в расплавах тройных и тройных взаимных систем Li(Na; K)//B_4O_7, WO_4–WO_3 и Li, Na (Na, K)//B_4O_7, WO_4 можно синтезировать высокодисперсные порошки одно- и двущелочных оксидных вольфрамовых бронз со средними размерами частиц 0,3–3 мкм. При этом с увеличением концентрации высоковязкого компонента – тетрабората щелочного металла – дисперсность порошков ОВБ повышается, что согласуется с выводами из работы [6]. Результаты синтеза порошков ОВБ в расплавах тройной системы Li//B_4O_7, WO_4–WO_3 защищены патентом РФ [7]. Как отмечено выше, синтез порошков ОВБ с использованием в качестве восстановителя оксида вольфрама (IV) в расплавах тройных взаимных систем, в отсутствие оксида вольфрама (VI), значительно упрощает и удешевляет химический способ их синтеза. Это связано с тем, что порошок оксида вольфрама (IV) дешевле порошка металлического вольфрама, и его получают в промышленных масштабах на первой стадии производства высокодисперсного порошка металлического вольфрама, применяемого в производстве проволок для электроламп.

Выводы

1. Теоретически и экспериментально обоснован механизм процесса химического способа синтеза порошков одно- и двущелочных оксидных вольфрамовых бронз в расплавах тройных и тройных взаимных систем Li(Na; K)//B_4O_7, WO_4–WO_3 и Li, Na (Na, K; Li, K)//B_4O_7, WO_4 с использованием в качестве восстановителей порошка металлического вольфрама или оксида вольфрама (IV).

2. Установлено, что в расплавах низкоплавких составов вольфрамат-борат-оксидных и вольфрамат-боратных систем химическим способом можно синтезировать порошки одно- и двущелочных оксидных вольфрамовых бронз при 500–580 °С.

3. Сделано и обосновано заключение, что синтез порошков оксидных вольфрамовых бронз в расплавах тройных взаимных систем на основе вольфраматов и тетраборатов щелочных металлов в отсутствие оксида вольфрама (VI) с использованием в качестве восстановителя оксида вольфрама (IV) значительно упрощает химический способ их получения.

4. Впервые осуществлен синтез высокодисперсных порошков ОВБ лития химическим способом в расплавах тройной системы Li//B_4O_7, WO_4–WO_3. Результаты этих исследований защищены патентом РФ.

Библиография

1. Straumanis M.E. Perfection of the Lattice of Dislocation-Free Silicon, Studied by the Lattice-Constant and Density Method // Anal. Chem. 1949. № 71. P. 679.

2. Делимарский Ю.К. Химия ионных расплавов. Киев: Наукова думка, 1980. 380 с.

3. Витинг Л.М. Высокотемпературные растворы-расплавы. М.: МГУ, 1991. 221 с.

4. Шурдумов А.Б. Фазовые равновесия и синтез порошков оксидных вольфрамовых бронз в расплавах вольфрамат-фосфат-оксид-хлоридных систем: дис. … к.х.н. Нальчик, 2009. 129 с.

5. Шурдумов М.Б. Фазовые равновесия, физико-химические свойства и синтез порошков оксидных вольфрамовых бронз в расплавах вольфрамат-борат-оксидных систем: дисс. … к.х.н. Нальчик, 2011. 145 с.

6. Шурдумов Б.К., Жекамухов М.К., Трунин А.С. Кинетика роста кристаллов вольфрамовых бронз в пересыщенных высоковязких расплавах вольфрамат-фосфатных систем // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2002. Т. 45. Вып. 6. С. 32–36.

7. Шурдумов М.Б., Шурдумов Г.К., Шурдумов Б.К., Шурдумов А.Б., Шурдумов А.Б. Способ получения порошков оксидных литий-вольфрамовых бронз. Патент РФ № 2534149 от 06.06.2012.

УДК 541.175:549.76

ТЕРМОДИНАМИКА ОБМЕННЫХ РЕАКЦИЙ И ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ТРОЙНЫХ ВЗАИМНЫХ СИСТЕМАХ Na(K),Pb//Cl,MoO_4

Шурдумов Г.К., *Черкесов З.А., Шурдумов Б.К., Шурдумов А.Б., Шурдумов М.Б.

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

***cherkesovz@mail.ru**

В работе представлены данные по термодинамике обменных реакций и фазовым равновесиям в тройных взаимных системах Na(K),Pb//Cl,MoO_4, имеющих значение для разработки на их основе рационального способа синтеза молибдата свинца в ионных расплавах.

Ключевые слова: термодинамика, термический анализ, трехкомпонентная взаимная система, расплавы, молибдат свинца.

THERMODYNAMICS OF METABOLIC REACTIONS AND PHASE EQUILIBRIA IN THE TERNARY RECIPROCAL SYSTEMS Na(K),Pb//Cl,MoO_4

Shurdumov G.K., Cherkesov Z.A., Shurdumov B.K., Shurdumov A.B., Shurdumov M.B.

Kabardino-Balkarian State University

The paper presents data on the thermodynamics of metabolic reactions and phase equilibria in the ternary reciprocal systems Na(K),Pb//Cl,MoO_4 relevant to development on their basis of a rational method for the synthesis of molybdate of lead in ionic melts.

Keywords: thermodynamics, thermal analysis, ternary reciprocal system, melts, lead molybdate.

Введение

Молибдат свинца, впервые полученный в первой половине XIX столетия [1], находит широкое применение в различных отраслях науки и технике: весовая форма в аналитической химии при определении молибдена, компонент красного пигмент-свинцово-молибдатного крона [2], модулятор света и др. [3, 4]. Наряду с этим в последнее время интенсивно исследуются его высокие акустооптические свойства [5]. Однако существующие методы его синтеза, основанные на обменных реакциях растворимых солей свинца ($PbCl_2$, $Pb(NO_3)_2$, $(CH_3COOH)_2Pb$) с молибдатом натрия, а также взаимодействиях PbO с MoO_3 [1, 5] страдают рядом недостатков: гидролитические процессы, высокая летучесть MoO_3 и др. Поэтому поиск оптимальных путей получения $PbMoO_4$ и разработка на этой основе рационального способа синтеза молибдата свинца, лишенного недостатков известных методов, – задача актуальная. При этом из сопоставительного анализа возможных путей оптимизации метода получения молибдата свинца наилучших результатов можно ожидать от расплавной технологии: формирование искомого вещества в условиях, исключающих влияние гидролитических процессов на его состав, мгновенность обменных реакций как типичных ионных и высокий выход основного вещества.

В соответствии с этим цель настоящей работы – изучение термодинамики обменных реакций и исследование фазовых равновесий в тройных взаимных системах Na,Pb//Cl,MoO_4 и K,Pb//Cl,MoO_4 для выяснения термодинамической разрешенности реакции$PbCl_2$ с молибдатами натрия и калия и выявления составов с оптимальными параметрами (низкие температуры плавления и высокое содержание молибдатов натрия и калия), на основе которых можно разрабатывать оптимизированный способ получения $PbMoO_4$ как по чистоте, так и по производительности процесса и выходу основного вещества.

Экспериментальная часть, результаты и их обсуждение

Для достижения поставленной в работе целииспользовались методы термодинамики, визуальной политермии, дифференциального термического анализа, химического и рентгенофлуоресцентного элементного анализа (РФлА, рентгенофлуоресцентный анализатор МАКС-GV). В качестве исходных веществ использовались перекристаллизованные и высушенные хлориды натрия, калия, свинца и молибдаты натрия, калия марки «х.ч.» и «ч.» соответственно. Молибдат свинца синтезировали на основе обменных реакций в системе $[NaNO_3 – KNO_3 – Pb(NO_3)_2]_{эвт} – Na_2MoO_4$. Его температура плавления, найденная визуально-политермическим методом, равна 1063 °С. Данные по его идентификации методами

химического и рентгенофлуоресцентного элементного анализов (РФлА, рентгенофлуоресцентный анализатор МАКС-GV) приводятся в табл. 1.

Таблица 1

Состав исходных смесей реагентов, выход и результаты химического, кинетического и РФлА методов анализа молибдата свинца, синтезированного в расплаве системы $[NaNO_3 – KNO_3 – Pb(NO_3)_2]_{эвт} – Na_2MoO_4$

Состав исходной смеси реагентов, гр.	Выход $PbMoO_4$, %	Потери при прокаливании	Содержание %				Содержание основного вещества в синтезир. препарате (ср), %		Мольное отношение n(PbO): n(MoO_4)		Макс. содер. основ. примесей, %
			Pb теор./ эксп		MoO_3 теор./ эксп.						
			ХА	РФлА	ХА	РФлА	ХА	РФлА	ХА	РФлА	
25,03 $NaNO_3$ 51,07 KNO_3 58,216 $Pb(NO_3)_2$ 36,22 Na_2MoO_4	99,62	0,0018	56,41/ 56,16	–	39,22/ 39,13	39,22/ 39,07	99,68	99,62	1:1,0014	–	ω(K) не найден ω(S) не найден ω(Cl) не найден
			56,41/ 56,30	–	39,22/ 39,16	39,22/ 39,07					
			56,41/ 56,29	–	39,22/ 39,15	39,22/ 39,07					

Термодинамический анализ обменных реакций в тройных взаимных системах $Na(K),Pb//Cl,MoO_4$ проводился методом Темкина – Шварцмана и на основе уравнения изотермы химических реакций Вант-Гоффа [6]. Полученные при этом значения энергии Гиббса и констант равновесий обменных процессов в указанных системах в зависимости от температуры приводятся в табл. 2.

Таблица 2

Изобарные потенциалы ΔrG^0_T и константы равновесия K_p обменных реакций (1)–(2) в тройных взаимных системах $Na(K),Pb//Cl,MoO_4$

Реакции	Уравнения $\Delta rG^0_T=\varphi(T)$	ΔrG^0_T, кДж/моль и K_p при температурах, К		
		500	600	700
1. $PbCl_2+Na_2MoO_4=PbMoO_4+2NaCl$	$\Delta rG^0_T=–12,89–0,01546T–\Delta rc°_pTM_0$	–20,77	–22,47	–24,22
		1,0500	1,0045	1,0040
2. $PbCl_2+K_2MoO_4=PbMoO_4+2NaCl$	$\Delta rG^0_T=–34,13–0,01946T–\Delta rc°_pTM_0$	–43,88	–45,86	–47,85
		1,0100	1,009	1,0080

Как видно из результатов расчетов ΔrG^0_T, они термодинамически дозволены и могут быть использованы для синтеза $PbMoO_4$. В связи с этим, несомненно, представляет интерес знание фазовых равновесий в системах $Na,Pb//Cl,MoO_4$ и $K,Pb//Cl,MoO_4$ и выявление их корреляции с данными термодинамических расчетов. Полученные при этом результаты приводятся ниже.

Система $Na,Pb//Cl,MoO_4$

Как видно из представленной диаграммы поверхности кристаллизации тройной взаимной системы (рис. 1), в бинарной системе $NaCl–Na_2MoO_4$ образуется конгруэнтно плавящееся соединение состава $NaCl•Na_2MoO_4$ с температурой плавления 650 °С [7]. Компоненты же систем $NaCl–PbCl_2$ [8, 9] и $Na_2MoO_4–PbMoO_4$ [10] образуют эвтектики. Бинарная система $PbCl_2–PbMoO_4$ изучена нами впервые, и, по нашим данным, ее компоненты образуют эвтектику с температурой плавления 435 °С и 15 мол. % $PbMoO_4$. Для построения поверхности кристаллизации изученной системы, помимо бинарных составляющих, нами изучены два диагональных сечения и пять внутренних разрезов (рис. 1). В результате выявленыполя кристаллизации исходных компонентов и конгруэнтно плавящегося соединения $NaCl•Na_2MoO_4$. Квадрат составов триангулируется диагональным сечением $NaCl–PbMoO_4$ и секущим $NaCl•Na_2MoO_4–PbMoO_4$ на три фазовых единичных блока (ФЕБа):ФЕБ 1 –$NaCl•Na_2MoO_4–PbMoO_4–Na_2MoO_4$,ФЕБ 2 – $NaCl•Na_2MoO_4–PbMoO_4–NaCl$ и ФЕБ 3 – $NaCl–PbCl_2–PbMoO_4$с нонвариантными эвтектическими точками E_1, E_2 и E_3; их составы и температуры плавления приведены в табл. 3.

Таблица 3

Составы и температуры плавления нонвариантных точек в системе $Na,Pb//Cl,MoO_4$

Нонвариантная точка	Состав нонвариантной точки, %				Температура плавления,°С
	NaCl	$PbCl_2$	Na_2MoO_4	$PbMoO_4$	
E_1	33	–	50	17	620
E_2	57	–	28	15	580
E_3	20	70	–	10	390

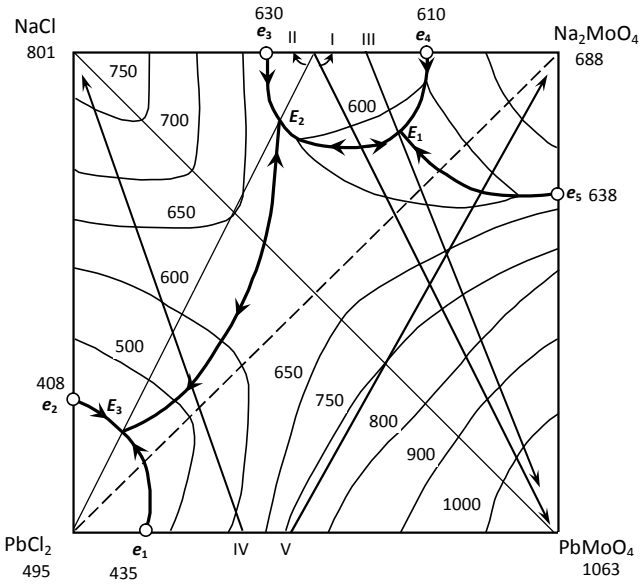


Рис. 1. Проекция поверхности кристаллизации тройной взаимной системы $Na,Pb//Cl,MoO_4$ на квадрат составов

Система K,Pb//Cl,MoO_4

Для построения поверхности кристаллизации данной системы наряду с диагональными сечениями исследовано пять внутренних разрезов (рис. 2), позволивших определить характер взаимодействия компонентов в гетерогенной среде в тройных взаимных сочетаниях.

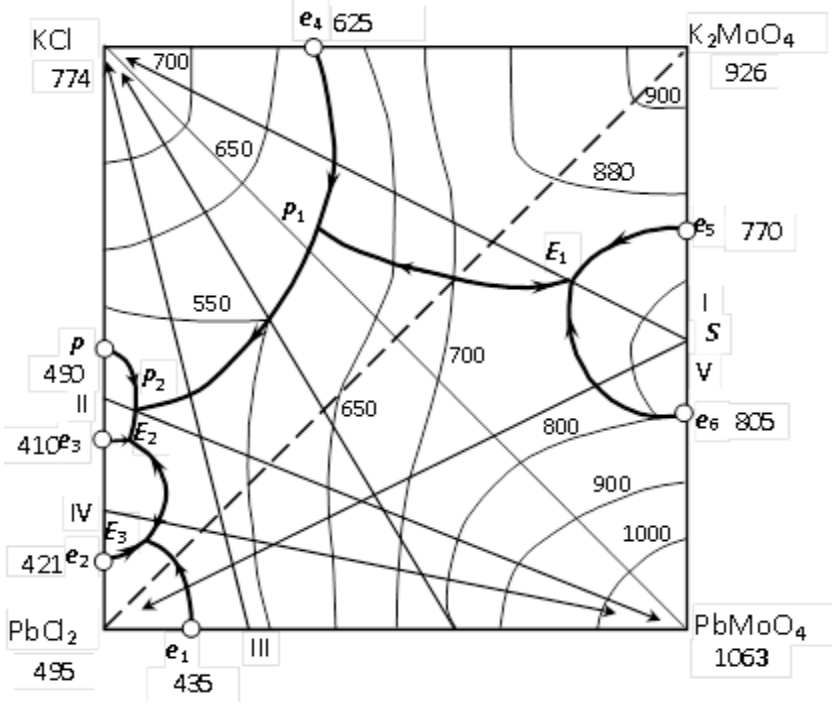


Рис. 2. Проекция поверхности кристаллизации тройной взаимной системы K, $Pb//Cl, MoO_4$ на квадрат составов

Из рис. 2 следует, что структура диаграммы плавкости системы К,Pb//Cl,MoO_4 определяется характером взаимодействия компонентов в бинарных системах, и она представлена полями кристаллизации исходных компонентов и соединений, образующихся в двойных системах. Линии вторичного выделения сходятся в пяти нонвариантных точках: трех эвтектических и двух перитектических. Таким образом, трехкомпонентная взаимная система К,Pb//Cl,MoO_4 триангулируется стабильной диагональю KCl–$PbMoO_4$ и сечением $3PbCl_2$•KCl–$PbMoO_4$ на следующие три ФЕБа: ФЕБ 1 – KCl – K_2MoO_4 – $PbMoO_4$; ФЕБ 2 – KCl – $3PbCl_2$•KCl – $PbMoO_4$;ФЕБ 3 – $3PbCl_2$•KCl – $PbCl_2$ – $PbMoO_4$. Составы и температуры плавления нонвариантных точек приведены в табл. 4.

Таблица 4

Составы и температуры плавления нонвариантных точек в системе К,Pb//Cl,MoO_4

Нонвариантная точка	Состав нонвариантной точки, %				Температура плавления,°С
	KCl	$PbCl_2$	K_2MoO_4	$PbMoO_4$	
E_1	–	20	60	20	690
E_2	30	65	–	5	405
E_3	18	73	–	9	400
P_1	30	35	35	–	580
P_2	62	–	7	31	410

Как можно заметить из сопоставительного анализа результатов расчета термодинамики обменных процессов и данных по термическому фазовому анализу тройных взаимных систем Na(K),Pb//Cl,MoO_4, между ними имеется коррелятивная связь: отрицательные значения энергии Гиббса реакций (1), (2) и максимальная поверхность кристаллизации $PbMoO_4$ на фазовых диграммах. Следовательно, изученные системы могут составить базу для разработки одного из вариантов способа синтеза $PbMoO_4$ в ионных расплавах.

Библиография

1. Gmelins L. Handbuch der Anorganischen chemie. Mo. Berlin: 1933. 393 p.

2. Химический энциклопедический словарь. М.: Сов. энциклопедия, 1983. 792 с.

3. Шурдумов Г.К., Шурдумов Б.К., Хоконова Т.Н. и др. Физика и химия перспективных материалов. Нальчик: Каб.-Балк. ун-т, 1998. С. 45–55.

4. Кононюк И.Ф., Ващук В.В., Пацей В.Ф. Механизм реакции твердофазного синтеза некоторых вольфраматов и молибдатов // Неорганические материалы. 1975. Т. 11, № 2. С. 2238–2241.

5. Денисов А.В. Исследование условий получения и реальной структуры кристаллов группы шеелита, выращенных методом Чохральского: автореф. дисс… канд. геолого-минералогических наук. СПб., 2005. 22 с.

6. Карякин Н.В. Основы химической термодинамики. М.: Академия, 2003. 464 с.

7. Матейко З.А., Бухалова Т.А. Тройные схемы Na//Cl, MoO_4, WO_4 и K//Cl, MoO_4, WO_4 // Неорг. химия. 1958. Т. 3. С. 1883.

8. Агошков В.М. Изучение структуры расплавов двойных систем на основе хлоридов щелочных металлов и свинца рентгеновским методом: автореф. дисс… канд. хим. наук. М., 1964. 23 с.

9. Ефимов А.И., Мироманов В.Ф. Исследование диаграммы состояния тройной системы $CaCl_2$–NaCl–$PbCl_2$ // Прикл. химия. 1970. Т. 43. С. 1835–1836.

10. Посыпайко В.И. и др. Диаграммы плавкости солевых систем: справочник. Ч. 2. М.: Металлургия, 1977. 303 с.

УДК 678.0

ИЗУЧЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ СТРУКТУРЫ И ПРОЦЕССОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПОЛИМЕР-ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА И СОПОЛИМЕРА ЭТИЛЕНА И ВИНИЛАЦЕТАТА

[*]Слонов А.Л.[1], Кучменова Л.Х.[1], Жанситов А.А.[1], Башоров М.Т.[1], Кушхов Х.Б.[1], Шогенов В.Н.[2]

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

[2]Институт экологии горных территорий Кабардино-Балкарского научного центра РАН

[*]azamatslonov@yandex.ru

В статье приведены результаты исследования влияния сополимера этилена и винилацетата (сэвилена) на процессы кристаллизации полипропилена (ПП) и его структурные характеристики. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) установлено, что введение сэвилена приводит к снижению скорости кристаллизации и степени кристалличности ПП, что подтверждено рентгеноструктурным анализом: наблюдается снижение интенсивности рефлексов кристаллитов α-модификации ПП. Также методом ИК-спектроскопии установлено, что сэвилен приводит к уменьшению интенсивности полос при 840 и 998 см$^{-1}$ (полос кристалличности ПП), что говорит о снижении числа выпрямленных конформеров и увеличении дефектности кристаллитов ПП.

Ключевые слова: полипропилен, сополимер этилена и винилацетата (сэвилен), полимер-полимерные композиты, кристалличность.

STUDY SOME FEATURES OF THE STRUCTURE AND CRYSTALLIZATION PROCESSES OF POLYMER-POLYMER COMPOSITES BASED ON POLYPROPYLENE AND ETHYLENE-VINYL ACETATE COPOLYMER

Slonov A.L.[1], Kuchmenova L.H.[1], Zhansitov A.A.[1], Bashorov M.T.[1], Kushkhov H.B.[1], Shogenov V.N.[1]

[1]Kabardino-Balkarian State University
[2] Institute of Ecology of Mountain Territories, Kabardino-Balkarian Scientific Center of the RAS

In article results of studies of the effect of the copolymer of ethylene and vinyl acetate (sevilene) on processes crystallization of polypropylene (PP) and its structural characteristics. By differential scanning calorimetry (DSC) found that the addition of sevilene leads to decrease of crystallization rate and the degree of crystallinity of the PP, which is confirmed by X-ray analysis: decrease the intensity of the α-modification crystallites PP. Also by IR spectroscopy revealed that sevilen reduces the intensity of the bands at 840 and 998 cm-1 (lanes crystallinity PP), indicating that the decrease in the number of conformers rectified and increasing defectiveness PP crystallites.

Keywords: polypropylene, ethylene vinyl acetate (sevilene) polymer-polymer composites, crystallinity.

Полипропилен (ПП) является одним из наиболее распространенных крупнотоннажных полимеров, производимых промышленностью. В настоящее время разработано достаточно большое количество марок ПП как гомополимеров, так и сополимеров [1], которые имеют свои достоинства и недостатки. Достижение необходимых физико-химических свойств возможно путем получения полимер-полимерных композитов на их основе [2–4], которые нашли широкое применение во многих отраслях промышленности [5, 6].

В связи с этим научный и практический интерес представляют вопросы, связанные с установлением причин и закономерностей, обуславливающих достижение тех или иных свойств композитов, где, очевидно, решающую роль играет образующаяся совместная структура.

Целью данной работы было изучение особенностей структуры и процессов кристаллизации полимер-полимерных композитов на основе ПП и сополимера пропилена и винилацетата (сэвилена), которые, как было показано в предыдущих исследованиях, могут использоваться как ударопрочные и морозостойкие материалы [7].

В качестве объектов исследования использованы ПП марки PPG 1035-08 производства ООО «Ставролен» и сополимер этилена и винилацетата (сэвилен) марки 12206-007 производства «Казаньнефтехим». Композиты получали смешением в расплаве на двухшнековом экструдере Jangsu Xinda Science Technology PSHJ-20, с L/D=36. Изучение процессов кристаллизации осуществлялось методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе DSC 4000 фирмы Perkin Elmer (США), где скорость нагрева и охлаждения составляла 10 °С/мин. Сканирование осуществлялось в среде воздуха. Рентгеноструктурный анализ (РСА) был проведен на настольном порошковом дифрактометре D2 Phaser Bruker AXS (Германия).

Из табл. 1 видно, что с ростом содержания сэвилена понижается энтальпия кристаллизации, а следовательно, и степень кристалличности ПП, что свидетельствует о частичной аморфизации последнего. При этом также происходит смещение $T_{кр}$ ПП в область более низких температур, обусловленное появлением более несовершенных и дефектных кристаллитов.

Таблица 1

Реологические свойства и параметры кристаллизации ПП в композитах ПП/сэвилен

Состав ПП/сэвилен	ПТР, г/10 мин	$T_{кр}$, °С	$T_{нач.\ кр}$, °С	$\Delta H_{кр}$, кДж/кг	t½, с	K, кДж/кг/сек	$X_{к\ ПП}$, %*
100/0	5,0	120	124	85	24	1,8	58
90/10	6,0	118	123	76	30	1,3	52
80/20	5,5	118	123	78	27	1,4	53
70/30	5,0	117	122	64	30	1	43
60/40	3,5	117	112	36	30	0,6	24
50/50	3,0	119	125	40	36	0,5	27
40/60	2,5	111	116	28	30	0,5	19
30/70	1,5	108	113	3	30	0,05	0,02

*При расчете степени кристалличности удельная теплота плавления кристаллитов ПП была принята 146,5 Дж/г. Скорость формирования кристаллитов в композитах ПП/сэвилен определяли по времени, за которое формируется половина кристаллитов (полупериод кристаллизации): $t_{1/2} = (T_{кр.нач.} – T_{макс.кр.}) / V_{охл.}$, где $T_{кр.нач.}$ – начальная температура кристаллизации; $T_{макс.кр.}$ – максимальная температура кристаллизации (пик); $V_{охл.}$ – скорость охлаждения. Скорость кристаллизации оценивалась по скорости выделения теплоты при данном процессе, которая вычислялась как отношение энтальпии ко времени кристаллизации: $K = \Delta H_{пл} / 2t_{1/2}$.

Из табл. 1 также видно, что повышение доли сэвилена приводит к снижению скорости кристаллизации ПП. Как известно, скорость формирования кристаллитов полимера в смеси определяется скоростью зародышеобразования и скоростью диффузии макроцепей из расплава к поверхности зародыша кристаллизации [8]. Сэвилен не оказывает существенного влияния на зародышеобразование, однако влияет на рост кристаллитов, замедляя данный процесс. При этом, видимо, определяющим фактором является химическое строение сэвилена. То обстоятельство, что сэвилен является по большей части аморфным полимером, а также содержание полярных ацетатных групп определяют характер взаимодействия с полимерной матрицей. Образуется (вследствие увеличения аморфной части) более рыхлая структура. При этом возможно образование межфазного слоя, который затрудняет передвижение макромолекул ПП к центру кристаллизации, о чем также свидетельствует повышение вязкости расплава. Это сопровождается увеличением полупериода кристаллизации, т.е. замедлением скорости роста кристаллитов и снижением степени кристалличности (табл. 1).

При этом нужно отметить, что параметры кристаллизации ПП изменяются достаточно монотонно с увеличением концентрации сэвилена. Однако при достижении содержания сополимера 40 % происходит «скачок», т.е. резкое снижение указанных параметров ($\Delta H_{кр}$, $T_{нач.\ кр}$). Это, видимо, обусловлено переходом сэвилена в непрерывную фазу и достижением максимальной гетерогенности структуры, где обширный межфазный слой затрудняет процесс кристаллизации.

На рис. 1 представлены дифрактограммы РСА образцов чистого ПП, сэвилена и смеси ПП/сэвилен (90/10 и 60/40). Как видно из анализа, в чистом ПП формируются в основном кристаллиты α-модификации (рис. 1а). Об этом говорит наличие характерных для них рефлексов (2θ = 14; 16,7; 18,3; 21,5 °). Однако имеются также 2 пика, характерных для β-формы (2θ = 15,8; 21 °) с параметрами решетки 5,53 и 4,17 Å, в которых элементарная ячейка ПП имеет гексагональную структуру [9].

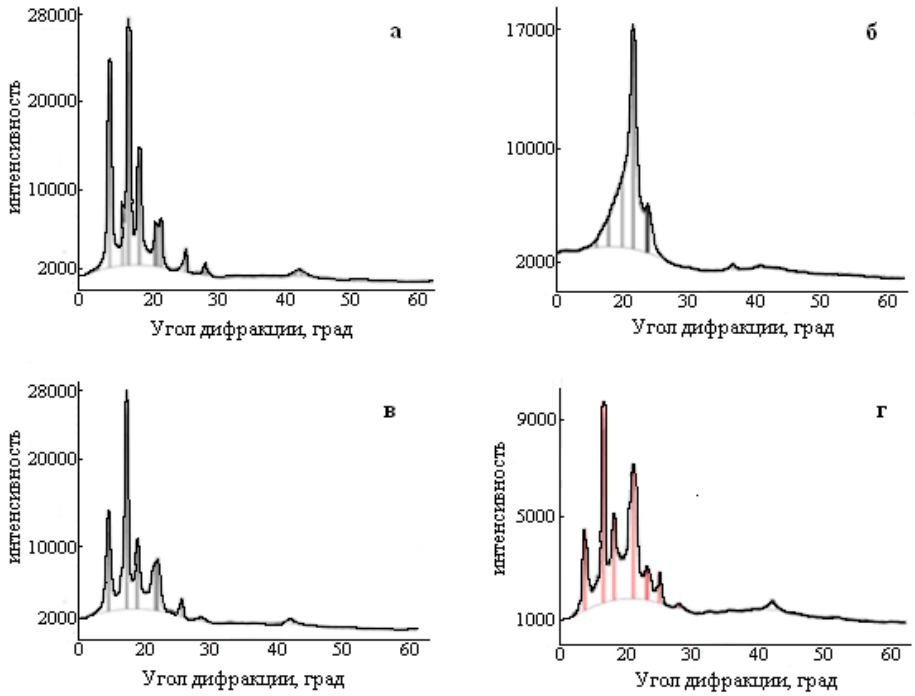


Рис. 1. Рентгеноструктурный анализ полимер-полимерных композитов ПП/сэвилен:
а – ПП, б – сэвилен, в – ПП + 10 % сэвилен; г – ПП + 40 % сэвилен

На рентгенограмме чистого сэвилена (рис. 1б) наблюдается два основных пика, которые являются рефлексами кристаллитов полиэтилена низкой плотности (2θ = 21,3; 23,5 °). Этиленовые блоки в сэвилене формируют микрокристаллиты ПЭ. Высокая интенсивность аморфного гало говорит о низкой степени кристалличности, что, в свою очередь, обусловлено достаточно высоким содержанием винилацетата.

В образцах смесей с содержанием 10 и 40 % сэвилена (рис. 1в, г) происходит исчезновение пиков, характерных для β-формы кристаллитов ПП, а также снижение интенсивности рефлексов кристаллитов α-модификации. На фоне аморфного гало наблюдаются рефлексы α-кристаллитов ПП, а также накладывающихся пиков, относящихся к кристаллитам ПЭ. При этом повышение концентрации сэвилена приводит к увеличению аморфной области и снижению интенсивности рефлексов кристаллитов как ПП, так и ПЭ, т.е. происходит взаимное влияние компонентов на процессы кристаллизации и, по-видимому, на строение полимерных цепей.

В подтверждение выше сказанному ниже приведены ИК-спектры ПП, сэвилена и их смеси (50/50) (рис. 2).

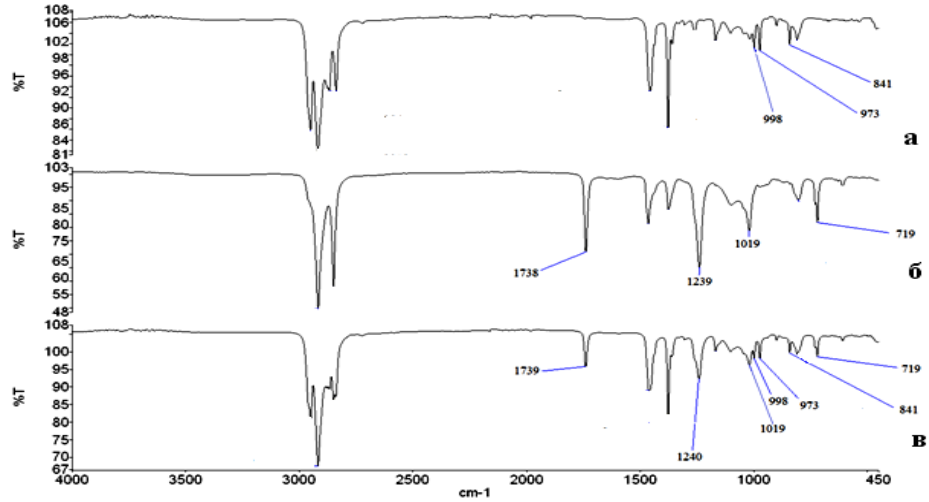


Рис. 2. ИК-спектры: а – ПП; б – сэвилен; в – композит ПП/сэвилен (50/50)

На диаграмме спектра полипропилена присутствуют все характерные для данного полимера полосы. Полосы в области волновых чисел 998 $см^{-1}$, 973 $см^{-1}$ и 841 $см^{-1}$ принято относить к полосам регулярности, то есть к линиям, обусловленным областями регулярности полимера. Также их иногда называют

полосами кристалличности ПП, поэтому они использовались в качестве характеристических частот для определения кристаллической структуры ПП [10].

В ИК-спектре сэвилена наблюдаются полосы поглощения в области 1738 $см^{-1}$ – C=O валентные колебания, CH_3-деформационные колебания в CH_3 C(O)OR, 1239 $см^{-1}$ C–O валентные колебания в $CH_3C(O)R$, 1019 $см^{-1}$ – C–O валентные колебания в C–O–C. В качестве характеристической полосы использовалась область 719 $см^{-1}$, которой соответствуют CH_2 маятниковые колебания (плоский зигзаг в триклинном кристалле), с помощью которой можно оценить изменение структуры блоков ПЭ.

В композите ПП/сэвилен (50/50) наблюдается уменьшение интенсивности полос при 840 и 998 $см^{-1}$, что говорит о снижении числа выпрямленных конформеров и увеличении дефектности кристаллитов ПП, что согласуется с данными ДСК и РСА. В сэвилене также происходит уменьшение метиленовых последовательностей, что следует из снижения интенсивности полосы при 719 $см^{-1}$, которая, как говорилось ранее, относится к маятниковым колебаниям $–CH_2–$ в случае кристаллического состояния. Эти изменения, по-видимому, являются результатом влияния межмолекулярной связи, возникающей благодаря наличию полярных ацетатных групп и, как следствие, адгезии сэвилена к ПП, что приводит к образованию межфазного слоя. Наличие в спектрограмме данной смеси всех полос, характерных для чистых ПП и сэвилена, а также отсутствие новых рефлексов говорят о том, что данные полимеры не вступают в химическое взаимодействие.

Таким образом, введение сэвилена в ПП приводит к значительным структурным изменениям, которые и обуславливают основные физико-химические свойства данных композитов.

Библиография

1. Кербер И.Л., Виноградов С.В., Головкин Г.С. Полимерные композиционные материалы. СПб.: Профессия, 2008. 510 с.

2. Горбунова И.Ю., Кербер М.Л. Модификация кристаллизующихся полимеров // Пластические массы. 2000. № 9. С. 7–11.

3. Иванюков Д.В., Фридман М.Л. Полипропилен. М.: Химия, 1974. С. 125.

4. Лаповский В.В., Геллер Б.Э. Изучение «тонкой структуры» смесей изотактического полипропилена и полибутилентерефталата // Пластические массы. 2008. № 8. С. 4–7.

5. Новокшонов 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.

6. 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.

7. 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 // Известия КБГУ. 2013. Т. 3, № 3. С. 60–65.

8. Шибряева Л.С., Ашменевич Ю.Ю., Владимирова С.И., Горбунова И.Ю., Кербер М.Л., Попов А.А. Особенности кристаллизации полипропилена, модифицированного сложными эфирами // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43, № 2. С. 217–223.

9. Любимов А.Г., Мануленко А.Ф. Исследование влияния различных пигментов на физико-механические характеристики полипропилена // Труды БГТУ. 2012. № 4. С. 36–39.

10. 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.

УДК 548.736.64

СВОЙСТВА БЕНТОНИТА-Э, ПОЛУЧЕННОГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

[*]Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Байказиев А.Э., Квашин Вадим А., Балаева М.О.

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

[*]Musaev41@mail.ru

Из нативной глины месторождения Герпегеж (Россия, КБР) электрохимическим методом с использованием свинцового и медного анодов выделена наноразмерная унимодальная монтмориллонитовая фракция (бентонит-Э) с низким содержанием карбонатовметаллов. С помощью современных физико-химических методов: волюмометрией, ИК-спектроскопией, рентгеновской порошковой дифракометрией, лазерно-дифракционным анализом размера частиц, рентгеноструктурным итермическим анализами исследованы элементный состав, химическая структура, морфология и термические свойства полученных образцов.

Ключевые слова: нативная глина, монтмориллонитовая фракция, бентонит-Э, карбонатыметаллов, морфология, унимодальность, термический анализ, физико-химические свойства.

PROPERTIES OF BENTONITE-E, OBTAINED BY ELECTROCHEMICAL METHOD

Musaev U.I., Musaeva E.B., Baykaziev A.E., Kvashin Vadim A., Balaeva M.O.

Kabardino-Balkarian State University

From native clay fields of Gerpegezh (Russia, KBR) electro-chemical method using lead and copper anodes selected nanoscale, monomodalmontmorillonite fraction (bentonite-E) with a low content of carbonatesof metals. By means of modern physico-chemical methods: volumetrie, IR - spectroscopy,X-ray powder diffraction,laser diffraction particle size analysis, X-ray diffractionand thermal analysis, investigated the elemental composition, chemical structure, thermal properties and morphology of the received samples.

Keywords: native clay, montmorillonite fraction, bentonite-E, carbonatesof metals, morphology, unimodality, thermal analysis, physico-chemical properties.

Новый тип композитных материалов, основанный наполимерах, наполненных наномернымичастицами алюмосиликатов, в последние годы вызывает повышенный интерес у исследователей различных областей науки в силу своих структурных особенностей.Это связано с тем, что такие композитные материалы обладают рядом существенных преимуществ,чему способствует наличие алюмосиликатов, для которых характерны способность к сорбции, ионному обмену, органомодификациии т.д. [1–4].

Традиционному способу выделения бентонитов из нативной глины свойственен ряд недостатков: большие энергетические и материальные затраты, обусловленные многостадийностью, длительностью технологического процесса, что приводит к значительным потерям монтмориллонитовой фракции, большому расходу воды, в ряде случаев также наблюдается наличие нежелательных примесей и полидисперсность частиц [5,6].

Цель настоящей работы – получение электрохимическим методом из нативной глины месторождения Герпегеж (Россия, КБР) (содержание монтмориллонитовой фракции до 50 % [7]) наноразмерного, унимодального бентонита-Э (75–80 % монтмориллонита) с низким содержанием карбонатов металлов, исследование его свойств на предмет возможности прямой органомодификации без предварительного перевода его в активированную Na^+-форму.

Исходя из поставленной цели, нами первоначально из нативной глины методом предварительного мокрого обогащения монтмориллонитовой фракции осуществлен общепринятый метод отмучивания, которыйоснован на различной скорости осаждения частицразличной массы и величины из взвеси под действием силы тяжести [5]. Существенный недостаток данного способа обогащения − большая трудоемкость его основных операций (отмучивания, фильтрации), осуществляемых в аппаратах периодического действия. В то же время хорошо известны технологические схемы непрерывного промышленного способа предварительного отмучивания и обогащения природных глин с использованием гидроциклона, одна из них описана в патенте [6].

Поэтому предварительное отмучивание и обогащение монтмориллонитовой фракцией контрольной партии нативной глины проводилось нами по упрощенной технологической схеме с использованием гидроциклона в сочетании с разрабатываемым электрохимическим способом выделения бентонита-Э. Такое сочетание при выделении бентонита-Э (75–80 % монтмориллонита) из нативной глины имеет все предпосылки упростить многостадийную стадию «отмучивания» глины от неглинистых примесей и исключить стадию обработки глины соляной кислотой. Уменьшение катионов металлов (Me^{+}; Me^{2+}; Me^{3+}) в составе полученных образцов позволяет также в значительной степени устранить вышеперечисленные недостатки.

Таким образом, из контрольной партиинативной глины были получены различные образцымонтмориллонитовой глины, которыелибо не подвергались, либо подвергались электрохимической обработке после гидроциклона.

Результаты волюмометрических исследований на наличие карбонатовметаллов в двух образцах (1,2), которыене подвергались электрохимической обработке, и в трех образцах (3–5) бентонита-Э, полученных электрохимическим методом на свинцовом аноде, приведены в таблице. В качестве стандартного вещества сравнения был взят карбонат кальция марки «х.ч.» [8].

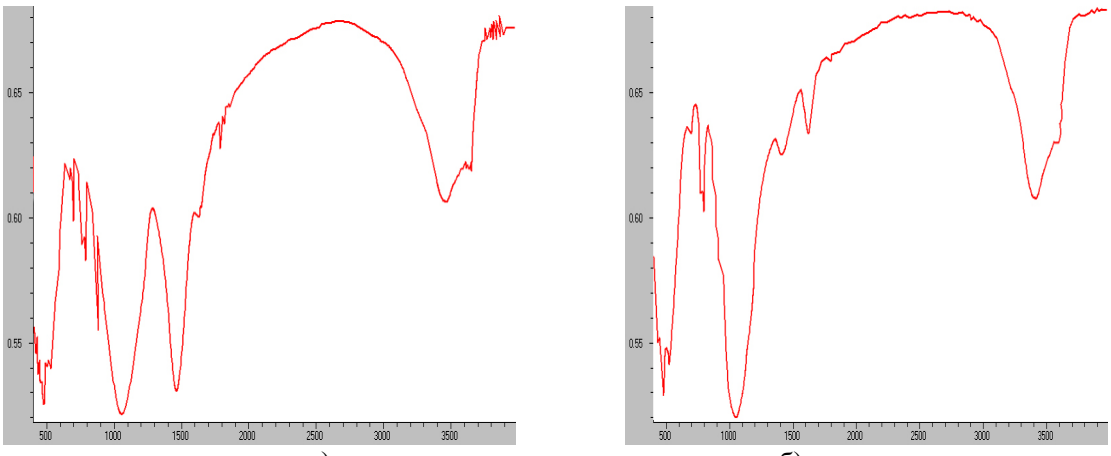
Таблица

Содержание карбонатов в монтмориллонитовой глине (образцы 1,2) и бентоните-Э (образцы 3-5), обогащенных с помощью гидроциклона

№ образца	1	2	$\omega_{сред}$ %	3	4	5	$\omega_{сред}$ %*
m образца, г **m***CO_2, г	0,14110 0,02468	0,20140 0,03633		0,18815 0,00282	0,27655 0,00550	0,26205 0,00473	
ω%$_{масс}CO_2$ ω %$_{масс}$остат	17,490 82,510	18,038 81,962	17,764	1,497 98,503	1,990 98,010	1,805 98,195	1,764

$\omega_{сред.масс\ \%}\mathbf{CO_2}$ – образцы1,2 не подвергались электрохимической обработке
$\omega\%^*_{сред.масс\ \%}\mathbf{CO_2}$ – образцы 3-5 подвергались электрохимической обработке
$\boldsymbol{\omega_{сред.масс\ \%}CO_2 : \omega\%^*_{сред.масс\ \%}CO_2} \approx 17{,}764 : 1{,}764 \approx 10$ раз.

Химический состав исходных образцов был охарактеризован также с помощью ИК-Фурье спектрометра IR-Prestige21 (см. рис. 1). Сопоставив ИК-спектр монтмориллонитовой глины (рис.1а, образцы 1,2), с ИК-спектром бентонита-Э (рис. 1б, образцы 3–5), можно заключить, что в бентоните-Э значительно сократилось количество карбонатов металлов, на что указывает уменьшение интенсивностей полос поглощения 769, 1417 $см^{-1}$, отвечающих за их содержание[9], особеннополоса 1417 $см^{-1}$. Другие полосы поглощения, соответствующие монтмориллонитовой составляющей образцов, остались практически без изменения.



а) б)

Рис. 1. ИК-спектры образцов: а) монтмориллонитовой глины; б) бентонита-Э

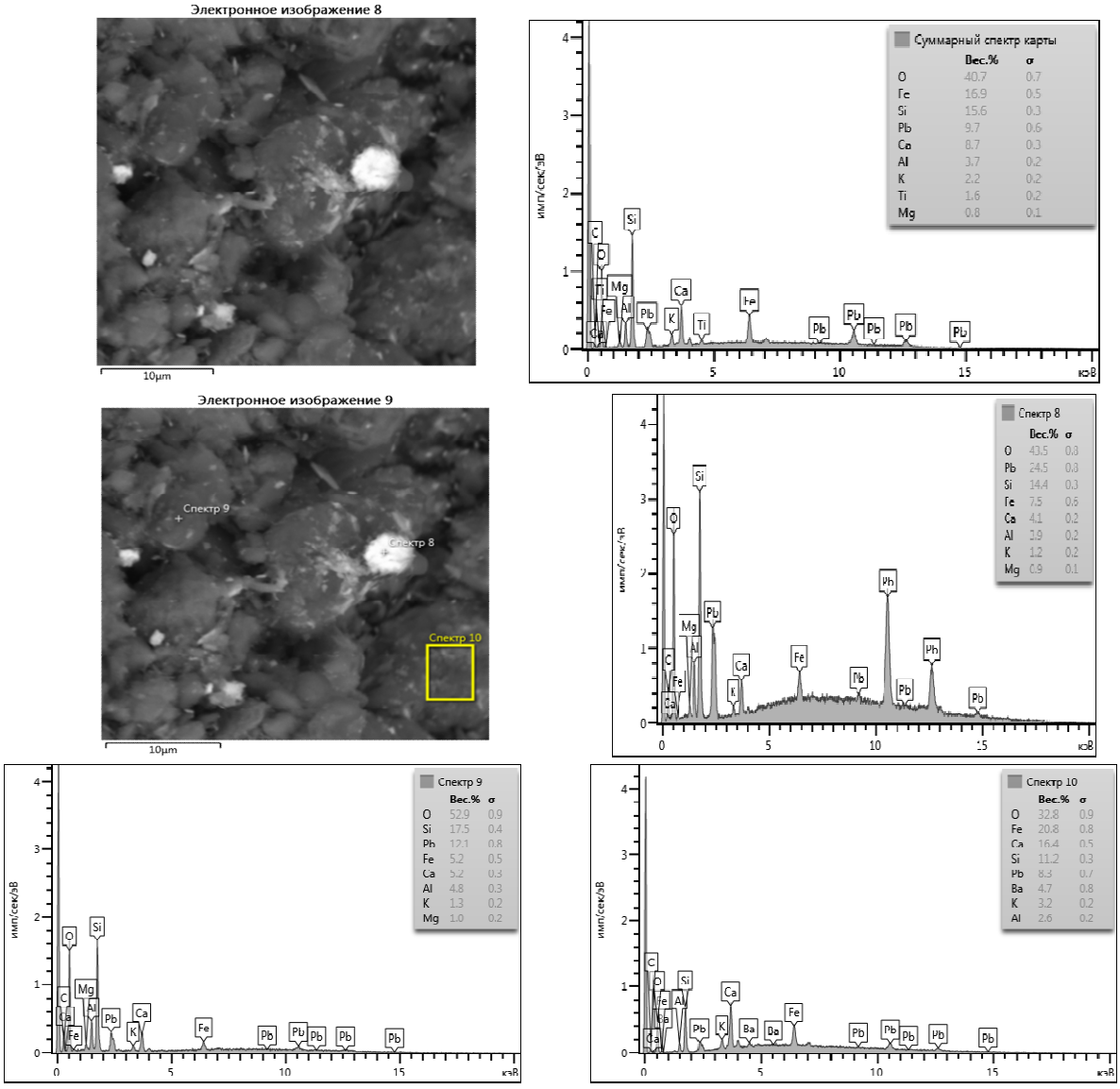
Из полученных выше результатов (см. таблицу, рис. 1а, б) видно, что при очистке глины электрохимическим способом содержание карбонатов металловв бентоните-Э уменьшается≈ в десять раз по сравнению с монтмориллонитовой глиной, полученной общепринятым методом.

Из литературных источников известна упрощенная кристаллохимическая формула монтмориллонита $[(Si_{7,67}Al_{0,33})(Al_{3,67}Mg_{0,33})O_{20}(OH)_4]Me_{0,67}$, (Me –катионы щелочных или щелочноземельных металлов) [10].

Естественно, что состав монтмориллонитовой фракции, а, следовательно, и бентонитов, может меняться в зависимости от месторождения и способа их получения, вследствие возможного замещения в пределах решетки кремния в тетраэдрической координации алюминием или алюминия в октаэдрической сетке магнием, железом, медью и т.д.

Визуальным анализом было установлено, что при использовании для синтеза медного анода бентонит-Э приобретал голубую окраску, вероятно, обусловленную образованием $Cu(OH)_2$ (голубое аморфное вещество), также, как в случае свинцового анода – белую со слабо-сероватым оттенком, обусловленную образованием $Pb(OH)_2$ – белого аморфного вещества [11].

Наряду с визуальным анализом возникла необходимость проведения химического анализа твердых образцовпутем сканированияих поверхностиэлектронным микроскопом. Для этой цели на приборе «Сканирующий электронный микроскоп TescanVEGA3LMHcEDX микрозондом для химического анализа» получены электронные изображения различных образцов (медный и свинцовый анод). В качестве примера рассмотрим электронные изображения 8,9 контрольного образца, полученного на свинцовом аноде, отражающие его поэлементный химический состав.



Особо отметим, что, согласносуммарному спектру карты (см. электронное изображение 8), содержание Pb составило 9,7 вес.%, в то время, как химический анализ микрозондомконкретных точек (см. электронное изображение 9) показал, что содержание Pb в спектрах 8, 9,10 составилосоответственно 24,5 вес.%; 12,1 вес.%; 8,3вес.%. Известно, что $Pb(OH)_2$ – белое аморфное вещество, плохо растворяется в воде. Этимможно объяснить стремление его наноразмерных частицк слипанию (агломерации)- см.

электронное изображение 9;об этом можно также судить по максимальному содержанию Pb(24,5вес.%)в конкретной точке путем химического анализа микрозондом,что и наблюдается на электронном изображении 9 (спектр 8).

Лазерный дифракционный анализ размера частиц на приборе FritschAnalysette-22 Nanotech в области от 0,01 до 13 мк показал, что для монтмориллонитовой глины, полученной изнативной глины общепринятым методом «отмучивания» с использованием гидроциклона, характерно тримодальное распределение частиц (рис. 2) в достаточно широкой области дисперсностис максимумами (14; 190; 1750) нм.

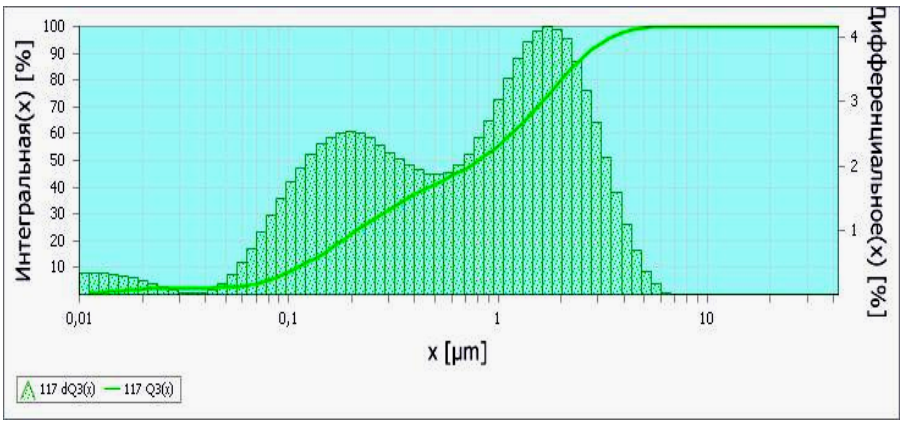


Рис. 2. Кривая распределения частиц монтмориллонитовой глины

Следует ожидать, что селективность данной смеси как сорбента будет невысокой.

При электрохимическом методе обработки нативной глины после использования гидроциклона образуется бимодальная фракция бентонита-Э в области от 0,02 до 0,55 мк (рис. 3). При этом первая область лежит в узком диапазоне размера частиц от 0,02 до 0,06 мк – максимум соответствует размеру частиц 35 нм (рис. 3), вторая область в диапазоне размера частиц от 0,06 до 0,55 мк значительно шире – максимум соответствует размеру частиц 140 нм.

Если полученнуюсмесьнаночастиц рассматривать как сорбент, то, строго говоря, селективность бимодальной монтмориллонитовой фракции, естественно, ниже, чем унимодальной, ноузкий диапазон размера частиц35 нм и невысокое значение его интенсивности позволяют считать данную смесь (бентонит-Э) практически унимодальной монтмориллонитовой фракцией.

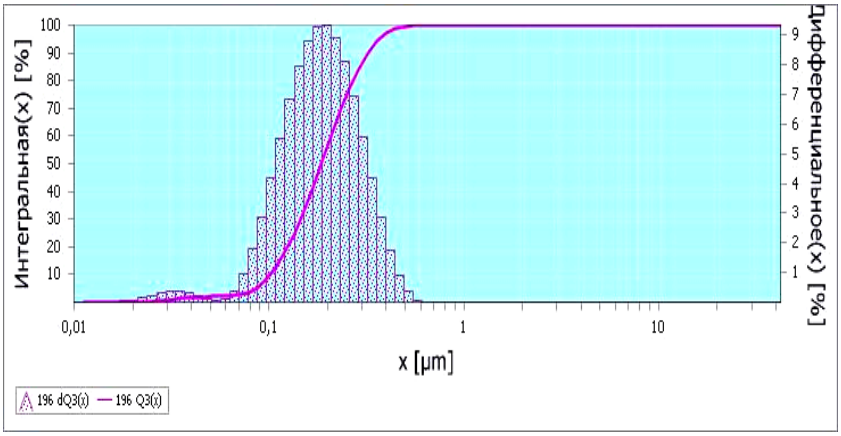
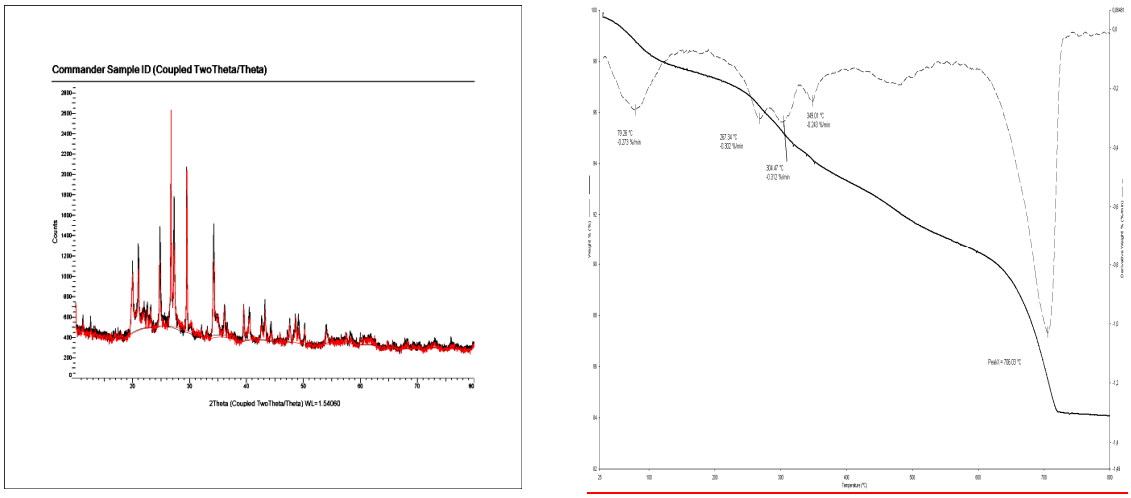


Рис. 3. Кривая распределения частиц бентонита-Э

Для полноты исследований были проведены рентгеностуктурный и термический анализы (см. рис. 4) образца воздушно-сухого бентонита-Э, т.е. лишенного гравитационной воды и содержащего лишь физически связанную воду на внешней поверхности наночастицы (гигроскопическую, пленочную) и внутренних базальных поверхностях (в межслоевых галереях) бентонита-Э.



а) б)

Рис. 4. Данные рентгеностуктурного (а) и термического(б) анализов образца воздушно-сухого бентонита-Э

Рентгеностуктурный анализ рис. 4 (а) дает возможность определить как фазовый состав, так и химические составляющие кристаллической фазы, в частности, установлено наличиевбентоните-Э гетита FeO(OH) (состав Fe_2O_3 – 90 %; H_2O – 10 %) и сидеритаFeCO_3. Данныепоэлементного химическогоанализамикрозондом контрольного образца бентонита-Э (см. выше электронное изображение 8, суммарный спектр карты) подтверждают наличие Fe (16,9 вес.%). Подробно результаты РСА (при использовании свинцового и медного анодов) будут рассмотрены в последующих публикациях.

Термический анализ кривых ТГи ДТГрис. 4 (б), а также данных ДСК показал наличие физически связанной воды (гигроскопической, пленочной и в межслоевых галереях базальных поверхностей). Область 35–145 ^{0}C отражает температурные пределы удаления физически связанной воды из образца бентонита-Э, максимальная скорость данного процесса 79 ^{0}C. Реакции дегидратации гетита и диссоциации сидерита (разрушение их кристаллической решетки) в исследуемых образцах бентонита-Э лежат в области 230–530 ^{0}C. При этом область 325–365 ^{0}C отражает температурные пределы разложения минерала сидерита FeCO_3 (который, по данным элементного анализа, содержится в монтмориллонитовой фракции), 349 ^{0}C соответствует максимальной скорости реакции. Известно, что сидерит при температуре 350–450 ^{0}C подвергается интенсивному разложению с одновременным окислением оксида железа (II) до Fe_2O_3 [11] и выделению оксидов углерода.

Несколько слов о перспективах исследований. Выделение бентонита-Э (75–80 % монтмориллонита) из нативной глины имеет все предпосылки упростить многостадийную стадию «отмучивания» глины от неглинистых примесей, исключить стадию обработки глины соляной кислотой и NaCl (нет необходимости для получения Na^+-активированного монтмориллонита), заменив эти стадии электрохимической обработкой, позволяющей уменьшить содержание катионов металлов (Me^+; Me^{2+}; Me^{3+}) в составе полученных опытных образцов. При этом весь технологический процесс можно осуществить как непрерывный, тем самым в значительной степени устранив вышеперечисленные недостатки обогащения в аппаратах периодического действия. Кроме того, результаты анализа на приборе «Сканирующий электронный микроскоп TescanVEGA3LMHcEDXмикрозондом для химического анализа» бентонита-Э, полученного на свинцовом аноде, наглядно указывают, что содержание Pb составило 9,7 вес.%. Это означает, что в состав бентонита-Э можно внести некоторые тяжелые металлы, а следовательно, получить возможность их извлечения из сточных вод с помощью бентонита-Э, полученного на инертном аноде.

Авторы выражают особую благодарность сотрудникам центра коллективного пользования «Рентгеновская диагностика материалов» КБГУ (руководитель – д.х.н., профессор Кушхов Х.Б.) Кучмезовой Ф.Ю., Тленкопачеву М.Р., Асанову А.М. за предоставленный качественный первичный материал по рентгеноструктурному анализу, рентгеновской порошковой дифрактометрии, лазерно-дифракционному анализу размера частиц исследуемых образцов.

Библиография

1. Помогайло А.Д. Гибридные полимер-неорганические нанокомпозиты // Успехи химии. 2000. Т. 69, № 1. С. 60–89.

2. Помогайло А.Д. Синтез и интеркаляционная химия гибридных органо-неорганических нанокомпозитов // Высокомол. соед. 2006. Т. 48, № 7. С. 1318–1351.

3. Хаширова С.Ю., Мусаев Ю.И., Малкандуев Ю.А., Лигидов М.Х., Сивов Н.А., Микитаев А.К. Синтез и исследование свойств новых композиционных материалов на основе монтмориллонита и гуанидинсодержащих полимеров // Высокомол. соед. 2009. Т. 51 А, № 9. С. 1–6.

4. Хаширова С.Ю., Мусаев Ю.И., Малкандуев Ю.А., Лигидов М.Х., Мусаева Э.Б., Сивов Н.А., Микитаев А.К. Новые гибридные нанокомпозиты на основе слоистых алюмосиликатов и ионогенных мономер/полимерных акрилат- и метакрилатгуанидинов // Нанотехника. 2009. № 3 (19). С. 58–66.

5. Горная энциклопедия: в 5 т. Т. 3. М.: БСЭ, 1984–1991. 592 с.

6. Пат. 6050509 США, МПК[7] В 02 С 23/08. Способ получения глин, используемых в качестве наполнителя в полимерах, для изготовления нанокомпозитов / Clarey M., Edwards J., Tsipursky S.J., Beall G.W., Eisenhour D.D.; Опубл. 2001-09 СН07 ВИНИТИ ISSN 1561-7866.

7. Болдырев А.И. Инфракрасные спектры минералов. М.: Недра, 1976. 199 с.

8. Мусаев Ю.И., Мдиванова И.Р., Байказиев А.Э., Мусаева Э.Б., Мирзоев Р.С. Электрохимический способ синтеза бентонита с низким содержанием карбонатов из глины месторождения Герпегеж (Россия, КБР): материалы международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспектива-2011». Нальчик. 2011. Т. II. С. 125–127.

9. Хаджи В.Е. Синтез минералов. Т. 1. М: Недра, 1987. 487 с.

10. Рентгенография основных типов породообразующих минералов / под ред. В.А. Франк-Каменецкого. Л.: Недра, 1983. 359 с.

11. Химический энциклопедический словарь. М.: Советская энциклопедия, 1983. 790 с.

УДК 541.64:532.77

ОРГАНОМОДИФИКАЦИЯ БЕНТОНИТА-Э МОНОМЕР/ПОЛИМЕРНЫМ ЦВИТТЕР-ИОНОМ И СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТА

[*]Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Байказиев А.Э., Лигидов М.Х., Жанситов А.А., Балаева М.О.

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

[*]Musaev41@mail.ru

Взаимодействием метакриловой кислоты и аминогуанидина (АГ) синтезированы мономерные водорастворимые биоцидные цвиттер-ионы ЦиМКАГ, на основе которых осуществлена органомодификация унимодального наноразмерного бентонита-Э (75–80 % монтмориллонитовой фракции) с низким содержанием карбонатов Ме. Гибридная наноструктура бентонит-Э/ЦиПКМАГ получена радикальной полимеризацией in situ ЦиМКАГ– инициатор персульфат аммония $(NH_4)_2S_2O_8$. Проведен элементный анализ нового нанокомпозита, изучены его термические и физико-химические свойства.

Ключевые слова: гибридные нокомпозиты, бентонит-Э, монтмориллонит, органомодификация, мономер/полимерные цвиттер-ионы.

ORGANOMODIFIED BENTONITE-E MONOMER/POLYMER ZWITTER-ION AND PROPERTIES OF NANOCOMPOSITE

Musaev U.I., Musaeva E.B., Baykaziev A.E., Ligidov M.H., Zhansitov A.A., Balaeva M.O.

Kabardino-Balkarian State University

The interaction of methacrylic acid and aminoguanidine (AG) synthesized monomer water-soluble biocidal zwitter-ions ZiMaAG on the basis of which were organomodified unimodal nanoscale bentonite-E (75–80 % montmorillonite fraction) with a low content of carbonates of Me. Hybrid nanostructure bentonite-E/ZiPMaAG obtained by radical polymerization in situ ZiMaAG (initiator ammonium persulfate $(NH_4)_2S_2O_8$). The element analysis of the new nanocomposite is carried out, studied the thermal and physico-chemical properties.

Keywords: hybrid nanocomposites, bentonite-E, montmorillonite, organomodified, monomer/polymer zwitter-ions.

Конструирование наноансамблей супрамолекулярной структуры различного строения является новым направлением в материаловедении [1]. По сравнению с обычными полимерными композитами, гибридные нанокомпозиты, в которых полимерная матрица наполнена неорганическими наноразмерными частицами с направленно регулируемой дисперсностью и химическим составом, обладают рядом существенных преимуществ. В полимерных композитах такого типа происходит улучшение реологических, электрических и оптических свойств, снижение газопроницаемости, увеличение прочности, модуля упругости, повышение термической стабильности и устойчивости к горению. Наряду с этим в результате различных способов взаимной иммобилизации прекурсоров в системе «хозяин – гость» (за счет сорбции, ионных, водородных, ван-дер-ваальсовых, координационных и ковалентных связей) может быть обеспечена заданная пролонгированная кинетика выделения основных биоцидных компонентов – в частности, катионов гуанидиния $[C(NH_2)_3]^{\oplus}$ или его производных. Все это вызвало к ним особый интерес в различных областях науки и техники [2–5].

При получении указанных выше наноструктур на базе гидрофильных природных монтмориллонитовых глин и гидрофобных органических мономеров и полимеров возникают трудности, которые обусловлены затруднениями их взаимной иммобилизации путем прямой замены обменных катионов металлов (Me^+; Me^{2+}; Me^{3+}) на внешних и внутренних базальных поверхностях наночастиц мономер/полимерными органомодификаторами. Указанный недостаток обычно устраняется путем подбора исходных органических и неорганических компонентов, которые содержат функциональные группы, способные к требуемой дополнительной целенаправленной «модификации». В существующих способах ключевым фактором для решения поставленной задачи совместимости является предварительное получение активированной Na^+-формы монтмориллонита (Na^+-ММТ), вступающей во взаимодействие с водорастворимыми мономер/полимерными органомодификаторами [4–7].

Цель настоящей работы – органомодификация цвиттер-ионными мономер/полимерными модификаторами наноразмерных частиц бентонита-Э, исследование физико-химических свойств синтезированных нанокомпозитов.

Обсуждение результатов. В настоящей работе использовалась глина месторождения Герпегеж (Россия, КБР) состава $(Na,K)^{+}(Ca,Mg)^{2+}(Al,Fe)^{3+}[(Si,Al)_4O_{10}](OH)_2 \cdot nH_2O$, очищенная по разработанному на кафедре органической химии и ВМС КБГУ электрохимическому способу [8]. Выделенный этим методом из нативной глины бентонит-Э содержал 75–80 % монтмориллонитовой фракции, малое количество карбонатов Ca^{+2}, Mg^{+2} и др. Ме, имел практически унимодальное распределение частиц в области 0,02 до 0,55 мкм. На базе метакриловой кислоты (МК) и карбоната (бикарбоната) аминогуанидина (АГ) одностадийнымспособом [9], позволяющим существенно сократить время проведения процесса, исключив ряд промежуточных стадий (в том числе пожароопасную стадию приготовления этилата натрия), получен биоцидный водорастворимый цвиттер-ионный мономер ЦиМКАГ, химическая формула которого $CH_2=C(CH_3)–COO^{-}(H^{\oplus}АГ)$ (шестичленная делокализованная система четвертичный катион аминогуанидиния–карбоксилат анион метакриловой кислоты). Полимеризацией ЦиМКАГ в присутствии персульфата аммония был синтезирован водорастворимый полимер ЦиПМКАГ[10].

На следующем этапе по методике [6], модифицированной с учетом новых исходных компонентов, была осуществлена органомодификация путем прямой замены обменных катионов (Me^{+}; Me^{2+}; Me^{3+}) во внешних и внутренних (межслоевых галереях) базальных поверхностях бентонита-Эна ЦиМКАГ и ЦиПМКАГ. Завершающим этапом является получение наноразмерных воздушно-сухих дисперсных образцов бентонит-Э (матрица) + 2 % (ЦиМКАГ или ЦиПКМАГ), лишенных гравитационной воды, содержащих лишь физически связанную воду на внешней поверхности наночастицы (гигроскопическую, пленочную) и внутренних базальных поверхностях (в межслоевых галереях).

Такое прямое замещение обменных катионов позволяет исключить из технологического процесса получения биоцидного органомодифицированного ЦиМКАГом и ЦиПМКАГом наноразмерного бентонита-Э (используемого в дальнейшем для получения гибридных нанокомпозитов) стадии обработки отмученной нативноймонтмориллонитовой глины соляной кислотой и NaCl для получения активированной натриевой формы монтмориллонита [4, 5].

Доказательством структурных изменений, прошедших в результате органомодификации бентонита-Э, являются данные ИК-спектроскопии.

На рис. 1 представлены ИК-спектры образцов, снятые на ИК-Фурье спектрометре «Spectrum Two» фирмы Perkin Elmer в диапазоне от 4000 до 450 $см^{-1}$.

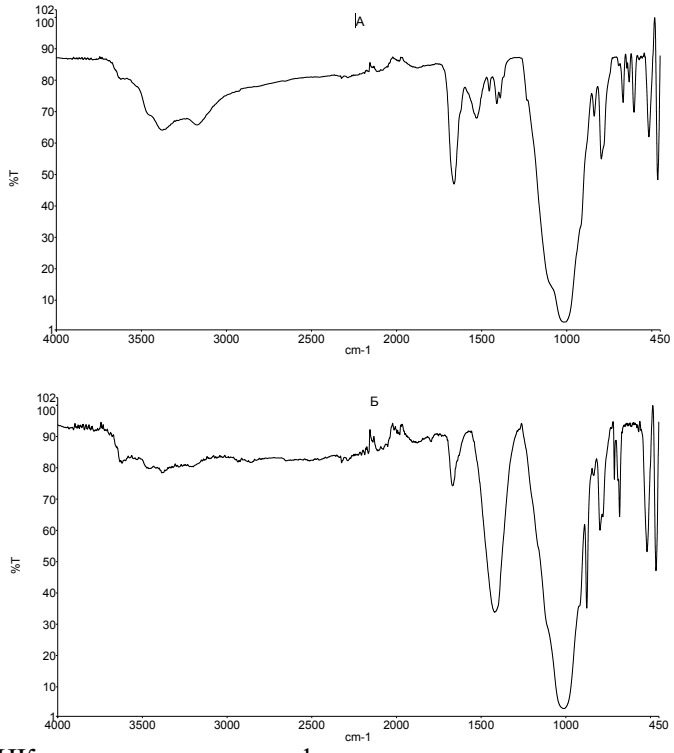


Рис. 1. ИК-спектрыорганомодифицированного воздушно-сухого образца бентонита-Э: А) бентонит-Э + ЦиМКАГ; Б) бентонит-Э + ЦиПМКАГ

Сопоставляя данные ИК-спектроскопии, полученные нами ранее для бентонита-Э, с данными, представленными на рис. 1 (А, Б), следует отметить, что в области 3800–3100 $см^{-1}$ имеются полосы поглощения для бентонита-Э с максимумами 3579, 3376 $см^{-1}$; для бентонита-Э + ЦиМКАГ максимумы 3633, 3461, 3375 и 3148 $см^{-1}$; а для бентонита-Э + ЦиПМКАГ3616, 3532, 3461 и 3384 $см^{-1}$, соответствующие свободной и ассоциированной формам полимерной цепи алюмосиликатов (–Si–O–, Si–OH, –Al–O–, –Al–O–H) с водой, цвиттер-ионами аминогуанидиния непосредственно и их катионотропными и анионотропными составляющими. Интенсивность сигнала 1662 $см^{-1}$(C=N) усистемы бентонит-Э + ЦиМКАГ выше, чем интенсивность сигнала 1664 $см^{-1}$ усистемы бентонит-Э + ЦиПМКАГ, в то время, как в бентоните-Э он вообще отсутствует. Сигнал 1461 $см^{-1}$ для системы бентонит-Э + ЦиМКАГ (соответствующий C=N….O) значительно интенсивнее, чем соответствующий сигнал 1420 $см^{-1}$ для системы бентонит-Э + ЦиПМКАГ [4, 5].

Сигнал 1410$см^{-1}$ для системы бентонит-Э + ЦиМКАГ, соответствующий взаимодействию кислород-содержащих составляющих с катионотропнойсоставляющей цвиттер-иона, значительно слабее, чем соответствующий сигнал 1420 $см^{-1}$ для системы бентонит-Э + ЦиПМКАГ [4, 5]. Ярко выраженный сигнал с максимумом 1052 $см^{-1}$, характерный для бентонита-Э, сохраняется, смещаясь до 1016 $см^{-1}$в случае органомодификации ЦиМКАГ и 1012$см^{-1}$в случае ЦиПМКАГи относится к силанольным группам (Si–OH и фрагментам Si–O–Si).

Важной полосой в ИК-спектре цвиттер-иона является полоса поглощения в области 838 $см^{-1}$ для ЦиМКАГ и 841 $см^{-1}$ для ЦиПМКАГ, характерная для неплоских деформационных колебаний в узле CH_2=C<цвиттер-иона и в наноструктуребентонита-Э:цвиттер-ион, причем интенсивность сигнала 838 $см^{-1}$ больше, чем в случае полимера ЦиПМКАГ. Указанные сигналы являютсяудобным спектральным тестом для наблюдения за наличием и исчезновением двойных связей. Отсутствие такого сигнала у бентонита-Э свидетельствует о том, что двойные связи в нем отсутствуют.

Наряду с ИК-спектроскопией был проведен термический анализ, который позволил определить изменения, происходящие с исследуемыми воздушно-сухими образцами бентонит-Э, бентонит-Э+ЦиМКАГ, бентонит-Э+ЦиПМКАГв ходе термических превращений. Термические свойства изучали на воздухе с использованием термогравиметрического анализатора «TGA 4000» фирмы Perkin Elmer при скорости нагревания 10 град·$мин^{-1}$ в интервале температур от 30 до 800 °С. На первом этапе при нагревании указанных образцов выделялась физически связанная (гигроскопическая, пленочная) вода из внешних и внутренних базальных поверхностей (межслоевых галерей). Выделение воды из образца бентонита-Э (рис. 2) происходит в интервале температур от 30 °С до 120 °С (на кривых ДТГ максимальная скорость выделенияводы 79,3 °С); изобразца бентонит-Э+ЦиМКАГ (рис. 3) в интервале температур от 30 °С до 120°С (3 максимума выделения воды 52,7 °С, 94,2 °С и 118,3 °С); из образца бентонит-Э+ЦиПМКАГ (рис. 4) в интервале температур от 30 °С до 120 °С (максимальная скорость выделения воды 71,1 °С). Следует отметить, что количество адсорбированной воды в образцах бентонит-Э+ЦиМКАГ (рис. 3) и бентонит-Э+ЦиПМКАГ (рис. 4), меньше, чем у чистого бентонита-Э, что хорошо согласуется с данными ИК-спектроскопии.

Потери массы в интервале температур 140–160 °С (максимальная скорость 144,8 °С) у образца бентонит-Э+ЦиМКАГ связаны с выделением воды в результате образования амидной связи. В случае образца бентонит-Э+ЦиПМКАГ этот интервал лежит в области 120–150 °С (максимальная скорость 133,9 °С).

При температурах 240–530 ^{0}С в образцах происходит достаточно интенсивная потеря массы в результате реакций дегидратации гетита FeOOH (состав Fe_2O_3 90 % + H_2O 10 %) и диссоциации сидерита $FeCO_3$.

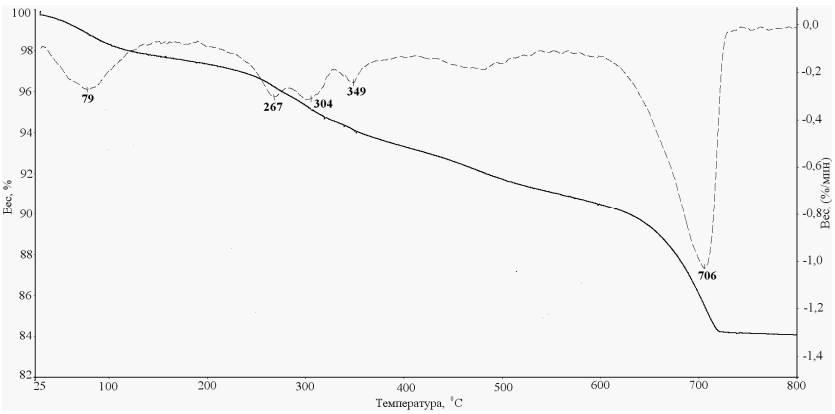


Рис. 2. Кривые ТГ и ДТГ образца воздушно-сухого бентонита-Э

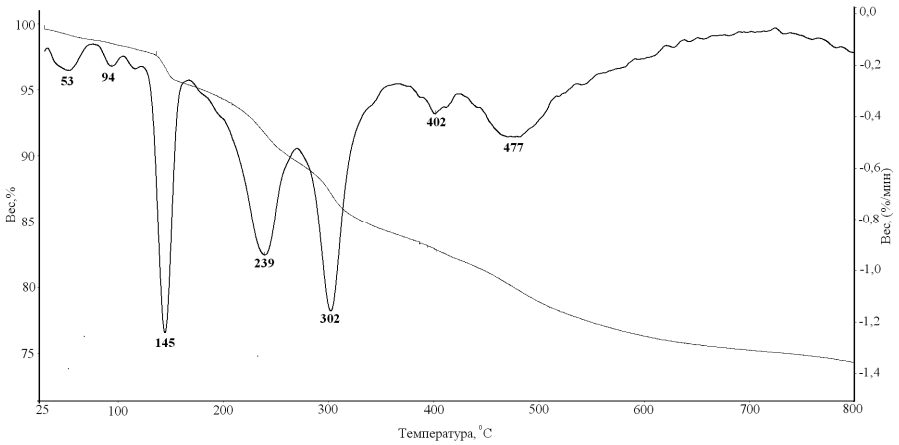


Рис. 3. Кривые ТГ и ДТГ образца воздушно-сухого бентонита-Э + 2% ЦиМКАГ

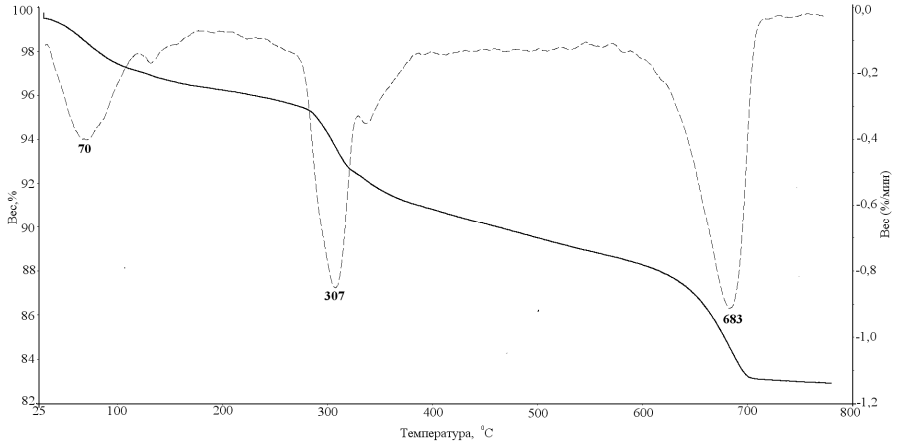


Рис. 4. Кривые ТГ и ДТГ образца воздушно-сухого

Основываясь на подходах, принятых в супрамолекулярной химии, в разработанном нами альтернативном способе внешние и внутренние (в межслоевых галереях) базальные поверхности бентонита-Э были использованы в качестве неорганических матричных прекурсоров. Интеркаляция водорастворимых $(NH_4)_2S_2O_8$ и ЦиМКАГ (мономерного органического прекурсора) с одновременной радикальной полимеризацией ЦиМКАГinsitu приводит к образованию геля.

Как отмечается в работе [5], трехмерное изображение рельефа поверхности индента нанокомпозита Na^+ММТ+ ЦиПМАГ, полученного с помощью прибора «НаноСкан», убедительно подтверждает протекание реакции радикальной полимеризации цвиттер-иона метакриловой кислоты и гуанидина (ЦиМАГ) *insitu* см. рис. 5 (А).

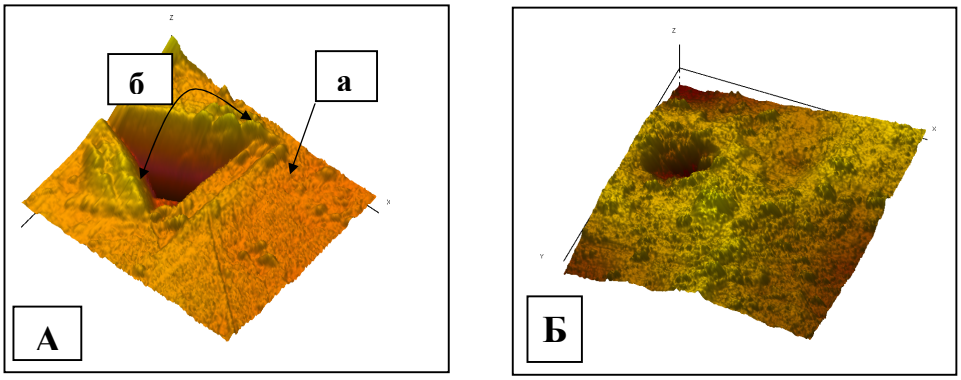


Рис. 5. Трехмерное изображение рельефа индентов
композитов Na^+ММТ+ ЦиПМАГ с разнымииндентерами

Проведенная нами более тщательная визуализация трехмерных изображений рельефов (индентов А, Б) и данных склерометрии показали, что когда одна из граней трехгранной пирамиды Берковича (индентора) в ходе индентирования располагается параллельно межслоевым галереям композита Na^+ММТ+ ЦиПМАГ (стрелка

«а»), то с увеличением нагрузки на индентор «навал» будет наименьшим. В том случае, когда две грани находятся под углом (двухсторонняя стрелка «б»), с увеличением нагрузки на индентор «навал» будет наибольшим из-за возрастания давления по каждой из 2-х указанных граней. Аналогичная картина наблюдается при использовании четырехгранной пирамиды Виккерса рис. 5 (Б): если ни одна из граней не располагается параллельно межслоевым галереям Na^{+}ММТ, то при индентировании происходит значительное выделение ЦиПМАГ и «навал» по каждой из 4-х граней будет максимальным. Подобная картина наблюдается и для нанокомпозитабентонит-Э + ЦиПМКАГ, его синтез включает следующие основные стадии: приготовление суспензии бентонит-Э + ЦиМКАГ, интеркаляцию, реакцию радикальной полимеризации мономерногоцвиттер-иона метакриловой кислоты и аминогуанидина (ЦиМКАГ) *in situ*, образование геля, сушку, при необходимости – термообработку. Основным преимуществом этого метода является то, чтоон позволяет исключить многочисленные стадии промывки, так как в качестве исходных веществ используют соединения, не вносящие примеси в состав конечного продукта.

Библиография

1. Стид Дж.В., Этвуд Дж.Л. Супрамолекулярная химия. Т. 1, 2. М: Академкнига, 2007. 895 с.

2. Помогайло А.Д. Гибридные полимер-неорганические нанокомпозиты // Успехи химии. 2000. Т. 69, № 1. С. 60–89.

3. Помогайло А.Д. Синтез и интеркаляционная химия гибридных органо-неорганических нанокомпозитов // Высокомол. Соед. 2006. Т. 48, № 7. С. 1318–1351.

4. Хаширова С.Ю., Мусаев Ю.И., Малкандуев Ю.А., Лигидов М.Х., Сивов Н.А., Микитаев А.К. Синтез и исследование свойств новых композиционных материалов на основе монтмориллонита и гуанидинсодержащих полимеров // Высокомол. соед. 2009. Т. 51 А, № 9. С. 1–6.

5. Хаширова С.Ю., Мусаев Ю.И., Малкандуев Ю.А., Лигидов М.Х., Мусаева Э.Б., Сивов Н.А., Микитаев А.К. Новые гибридные нанокомпозиты на основе слоистых алюмосиликатов и ионогенных мономер/полимерных акрилат- и метакрилатгуанидинов // Нанотехника. 2009. № 3 (19). С. 58–66.

6. Мусаев Ю.И., Хаширова С.Ю., Мусаева Э.Б., Микитаев А.К., Лигидов М.Х. Способ получения мономерных органомодифицированных глин, используемых в нанокопозитах / Патент РФ № 2412113.

7. Мусаев Ю.И., Хаширова С.Ю., Мусаева Э.Б., Микитаев А.К., Лигидов М.Х. Способ получения полимерных органомодифицированных глин, используемых в качестве матрицы или наполнителя в нанокопозитах / Патент РФ № 2417161.

8. Мусаев Ю.И., Мдиванова И.Р., Байказиев А.Э., Мусаева Э.Б., Мирзоев Р.С. Электрохимический способ синтеза бентонита с низким содержанием карбонатов из глины месторождения Герпегеж (Россия, КБР) // Мат. межд. науч. конф. «Перспектива – 2011». Т. II. Нальчик, 2011. С. 125–127.

9. Мусаев Ю.И., Хаширова С.Ю., Мусаева Э.Б., Лигидов М.Х., Киржинова И.Х. Способ получения цвиттер-ионных акрилат- и метакрилатаминогуанидинов / Патент РФ № 2466125.

10. Мусаев Ю.И., Хаширова С.Ю., Мусаева Э.Б., Тлупова З.Х., Кажаева И.Х., Макоева Д.Х. Биоцидные мономеры и полимеры на основе производных гуанидина // Наноструктуры в полимерах и полимерные нанокомпозиты: материалы межд. научно-практ. конф. Нальчик, 2009. С. 102.

ПРОФЕССОР ГЕННАДИЙ ЕФРЕМОВИЧ ЗАИКОВ. ШЕСТЬДЕСЯТ ЛЕТ В НАУКЕ И ВОСЕМЬДЕСЯТ ЛЕТ ПО ЖИЗНИ

7 января 2015 г. исполняется 80 лет со дня рождения и 60 лет научной деятельности Заикова Геннадия Ефремовича. Заиков Г.Е. родился в г. Омске и там же окончил среднюю общеобразовательную школу и музыкальную школу по классу скрипки и фортепиано. В 1952 г. Геннадий поехал в г. Москву и поступил на химический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, который окончил в декабре 1957 г. Его дипломная работа была посвящена проблеме разделения изотопов Li^6 и Li^7. В феврале 1958 г. Геннадий Ефремович был принят на работу в Институт химической физики (г. Москва). В 1996 г. этот институт разделился на два: Институт химической физики им. Н.Н. Семенова (ИХФ) и Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля (ИБХФ). В настоящее время Заиков Г.Е. работает в ИБХФ. Таким образом, Геннадий Ефремович за весь период своей деятельности ни разу не менял место работы.

На работу в ИХФ Заикова Г.Е. пригласил профессор Николай Маркович Эмануэль. Под его руководством Геннадий Ефремович в 1963 г. защитил кандидатскую диссертацию по теме «Сравнение кинетики и механизма окисления органических соединений в газообразной и жидкой фазах», результаты которой нашли применение в промышленности. В Москве на нефтехимическом заводе в г. Капотне был построен цех для производства уксусной кислоты (10000 т/год) и метилэтилкетона (5000 т/год) путем окисления н-бутана в жидкой фазе в критических условиях (50 атм, 150 ^{0}C). Существенный вклад в налаживание и развитие этого производства внесли Н.М. Эмануэль, Э.А. Блюмберг, З.К. Майзус, М.Г. Булыгин, Е.Б. Чижов, Л.И. Кораблев и Г.Е. Заиков. В 1968 г. Заиков Г.Е. защитил докторскую диссертацию по теме «Роль среды в радикально-цепных реакциях окисления», а в 1970 г. получил звание профессора.

В 1966 г. Геннадий Ефремович начал активно заниматься полимерами. Под руководством Н.М. Эмануэля он организовал работу, связанную с решением проблем старения и стабилизации полимеров, а позже начал работать над проблемой горения полимеров. В 70-х гг. XX в. более 1000 ученых из 50 научно-исследовательских центров СССР занимались этими проблемами, и в их числе 200 ученых из ИХФ, которыми руководил Г.Е. Заиков. Научные исследования в области полимеров проводились по таким направлениям, как термическая деструкция, окисление, озонолиз, фотодеструкция, гидролиз, биодеструкция, механическое разрушение, пиролиз и горючесть. Ученые из лабораторий отдела, занимающихся органическим синтезом, В.В. Ершов, Е.Г. Розанцев, К.М. Дюмаев синтезировали несколько очень полезных и оригинальных стабилизаторов полимеров и организовали их производство.

После распада СССР в 1991 г. новое российское правительство существенно сократило финансирование науки. В результате этого в настоящее время в лаборатории, где работает Г.Е. Заиков, в ИБХФ заняты лишь 12 научных сотрудников (200 в 1970–1980 гг.).

Геннадий Ефремович компенсирует сокращение научных сотрудников в институте путем расширения научных связей с более чем 35 научными центрами за рубежом и с более чем 25 – в России.

В сентябре 2007 г. Геннадий Ефремович ушел с должности заведующего лабораторией и стал руководителем отдела полимеров в ИБХФ. Этот отдел включает 3 лаборатории, общая численность которых составляет 40 человек.

Г.Е. Заиков является выдающимся ученым в различных областях химии, таких как химическая и биологическая кинетика, химия и физика полимеров, история химии, биохимия. Он успешно сочетает научную работу в ИБХФ с преподавательской деятельностью в Московской государственной академии тонкой химической технологии и с научной работой в Казанском национальном исследовательском технологическом университете, а также в Волжском отделении Волгоградского государственного технологического университета. Геннадий Ефремович обучает студентов по собственным книгам: «Деструкция и стабилизация полимеров», «Физические методы в химии» и «Кислотные дожди и проблемы окружающей среды». Г.Е. Заиков является автором 4000 статей (из них 2500 на русском языке и 1500 на английском), 400 монографий (100 – на русском и 300 – на английском языке) и 370 глав в 60 книгах. Индекс его активности по Хиршу составляет 41 единицу.

Результаты его научной деятельности указывают на значительный вклад, который он внес в теорию и практику полимеров. Это разработка новых стабилизаторов полимеров и организация их промышленного производства, прогнозирование сроков использования и хранения полимеров, разработка механизмов окисления, озонолиза, гидролиза, биодеструкции, решение проблем снижения горючести полимеров. Г.Е. Заиков ввел в практику новые методы модификации полимеров с использованием процессов деструкции. Эти методы позволяют получать новые полимерные материалы с улучшенными свойствами. В настоящее время он очень активно работает в области химии полупроводников и элек-

тропроводимости полимеров, а также занимается проблемами полимерных смесей и полимерных композитов, включая нанокомпозиты.

После ухода из жизни Н.М. Эмануэля Геннадий Ефремович возглавил направление, связанное с проблемами старения полимеров. Это направление активно развивалось в СССР и странах Западной Европы. В настоящее время он возглавляет отдел в ИБХФ РАН, является членом дирекции института. В его научные интересы входят такие области, как химическая физика, химическая кинетика, проблемы горения, деструкции и стабилизации полимеров, диффузия в полимерах, полимерные материалы, кинетические закономерности в биологии, история химии.

Свой 80-летний юбилей Геннадий Ефремович встречает полным сил и творческих планов. Зная Геннадия Ефремовича достаточно давно, восхищаемся его удивительной энергией, способностью мгновенно оценивать научные проблемы и находить пути их решения. Этому способствуют его колоссальная эрудиция, огромный опыт, поистине юношеский энтузиазм. Особенно стоит отметить его доброжелательность и особое обаяние, с которым он общается со своими коллегами по науке, независимо от их ранга и положения заслуги. Он способен воодушевить молодых исследователей, помочь им с публикациями и признать их. Десятки исследователей очень признательны ему за помощь. У него много блистящих научных идей, он является настоящим корифеем в своей области, возможно еще недостаточно оцененным. Фактически профессор Заиков координирует работу десятков ученых в России и за рубежом. Г.Е. Заиков вносил и вносит значительный вклад в развитие российской науки.

Мы поздравляем его с юбилеем и желаем ему здоровья и дальнейших успехов в работе.

Микитаев А.К., Лигидов М.Х., Долбин И.В.

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

Авторский указатель Т. IV., 2014 г.

А

Агранат М.Б., Андреев Н.Е., Иванов М.И., Нестеренко А.О., Овчинников А.В., Петровский В.П., Ромашевский С.А., Чефонов О.В.
Экспериментальные исследования взаимодействия фемтосекундных лазерных импульсов с наноструктурированными мишенями — № 1, с. 66-71

Адамокова М.Н., Кучмезова Ф.Ю.
Исследование совместного электровосстановления ионов вольфрама и бора в хлоридно-фторидных расплавах — № 4, с. 19-24

Аджиева А.Ю., см. Ланина Т.И.

Алакаева З.Т., см. Мамхегов Р.М.

Алакаева З.Т., см. Паштова Л.Р.

Алихаджиева Б.С., Хасбулатова З.С.
Синтез неорганических полимеров — № 6, с. 69-71

Алихаджиева Б.С., см. Хасбулатова З.С.

Алтуева А.М., Машуков Н.И.
Механизмы трансформации макродинамических термических эффектов в полимерных нанокомпозитах — № 6, с. 25-31

Альсурайхи Абдульазиз Салех Али, Калажоков З.Х., Хоконов Х.Б.
Определение адсорбции натрия в тонкопленочных системах олово–натрий и индий–натрий — № 2, с. 5-9

Ананьев С.Ю., см. Янковский Б.Д.

Андреев Н.Е., см. Агранат М.Б.

Андреев Н.Е., см. Баранов В.Е.

Андреев Н.Е., см. Пугачев Л.П.

Анисимов С.И., см. Хохлов В.А.

Апкарьян А.С., Губайдулина Т.А.
Гранулированная пеностеклокерамика для изоляции инженерных сетей, сооружений и тепловых агрегатов — № 4, с. 99-102

Апкарьян А.С., Губайдулина Т.А.
Материал многократного использования для очистки питьевой воды от железа и марганца на основе гранулированной пеностеклокерамики — № 4, с. 25-29

Аракелян С.М., Итина Т.Е., Кутровская С.В., Кучерик А.О., Ширкин Л.А., Махалова Е.Ю., Волкова А.Ю., Поварницын М.Е.
Исследование процессов получения наночастиц благородных металлов при лазерном воздействии на мишени в жидких средах — № 3, с. 104-108

Архестов Г.Х.
Анализ и прогноз изменений режима осадков в предгорной части территории Кабардино-Балкарской Республики — № 4, с. 5-11

Архестова Д.Р., Жетишев Р.А., Жетишева И.С., Керимов М.Б.
Распространенность гипохромной анемии у детей первого года жизни — № 4, с. 30-33

Асуева Л.А., см. Хасбулатова З.С.

Атаев П.Л., см. Батыров У.Д.

Атаев П.Л., см. Хапачев Б.С.

Аткарская А.Б., см. Шеманин В.Г.

Атмурзаева З.И., см. Гулиева З.Х.

Ашинова И.В.
Гламурная языковая личность — № 4, с. 103-105

Ашинова И.В.
Происхождение и история гламура как лингвокультурного понятия — № 4, с. 106-107

Б

Бажева Р.Ч., см. Хараев А.М.
Баженова Т.В., см. Иванов К.В.
Байказиев А.Э., см. Мусаев Ю.И.
Байказиев А.Э., см. Мусаев Ю.И.
Бакланов Д.И., см. Иванов К.В.
Балаева М.О., см. Мусаев Ю.И.
Балаева М.О., см. Мусаев Ю.И.
Балаева С.М., см. Беев А.А.
Балаева С.М., см. Хараев А.М.
Балкаров А.О., см. Тхазаплижева М.Т.
Баранов В.Е., Пугачев Л.П., Андреев Н.Е., Левашов П.Р.
PIC моделирование лазерно-плазменного ускорения электронов: верификация моделей, реализованных в кодах LAPLAC и WAKE-EXI — № 1, с. 76-81
Барокова Е.Б., см. Беев А.А.
Барокова Е.Б., см. Паштова Л.Р.
Батыров У.Д., Атаев П.Л., Карданов Т.Х.
Влияние конструктивных элементов решеток измельчителей пищевых продуктов на эффективность их работы — № 5, с. 46-48
Батыров У.Д., см. Яхутлов М.М.
Бачканова А.А.
Предупреждение нарушения субъективного права — № 2, с. 78-81
Бауаев К.К., см. Михайленко О.И.
Башоров М.Т., см. Ржевская Е.В.
Башоров М.Т., см. Слонов А.Л.
Бегиева М.Б., Гринева Л.Г., Тленкопачев М.Р., Малкандуев Ю.А.
Полимеры и сополимеры на основе N,N-диаллиламинобутадиеновой кислоты — № 6, с. 6-13
Беев А.А., Вологиров А.К., Беева Д.А., Тукова А.Х.
Природный полисахарид инулин из топинамбура — № 6, с. 38-41
Беев А.А., Микитаев А.К., Беева Д.А., Барокова Е.Б., Балаева С.М.
Зависимость деформационно-прочностных свойств серосодержащих эпоксидных полимеров от условий отверждения — № 6, с. 32-37
Беева Д.А., см. Беев А.А.
Беева Д.А., см. Беев А.А.
Бекмешов А.Ю., см. Карлова Т.В.
Бекмешов А.Ю., см. Карлова Т.В.
Беликов Р.С., см. Сенченко В.Н.
Беляков А.А., см. Белятинская И.В.
Бельхеева Р.К.
Уравнение состояния пористых смесей конденсированных компонентов с коэффициентом Грюнайзена, зависящим от объема, и удельной теплоемкостью, зависящей от температуры — № 1, с. 104-111
Белятинская И.В., Фельдман В.И., Милявский В.В., Бородина Т.И., Вальяно Г.Е., Беляков А.А.
Ударно-метаморфические трансформации породообразующих минералов природных кристаллических сланцев Южного Урала — № 1, с. 40-45
Берхамова Э.А., см. Захохов Р.М.
Бесланеев З.О., см. Бутенков С.А.
Бечелова А.Р., см. Ошхунов М.М.
Бжихатлов Х.Г., Езаова А.Г.
Нелокальная краевая задача для квазилинейного уравнения смешанного типа четвертого порядка — № 2, с. 23-26
Бивол Г.Ю., см. Иванов К.В.
Богомолов Г.Н., см. Горельский В.А.
Боготов Н.Х., см. Лиходеев Д.В.
Бозиев О.Х., см. Хапачев Б.С.

Бородина Т.И., см. Белятинская И.В.
Борукаев Т.А., см. Кожаева З.Т.
Борукаев Т.А., см. Мамхегов Р.М.
Брылкин Ю.В., Кусов А.Л., Флоров А.В.
Тестирование алгоритма моделирования рельефа шероховатой поверхности на основе теории фракталов — № 5, с. 86-89
Бубликов Ю.И., см. Верещака А.С.
Бутенков С.А., Нагоров А.Л., Бесланеев З.О., Хатунцев В.Н.
Геометрический подход к оценке квадратурных формул на гранулированных моделях — № 2, с. 17-22
Быстрый Р.Г., Морозов И.В.
Исследование динамики электронов в ионизованных наноразмерных кластерах в Конституции Российской Федерации в сильных электрических и лазерных полях — № 3, с. 115-119

В

Вальяно Г.Е., см. Белятинская И.В.
Варивода Н.В., см. Кешева З.М.
Василяк Л.М., см. Печеркин В.Я.
Василяк Л.М., см. Печеркин В.Я.
Велещук В.П., см. Ивлев Г.Д.
Верещака А.А., Мигранов Марс Ш., Верещака А.С.
Повышение износостойкости режущих инструментов из спеченных порошковых быстрорежущих сталей путем стимулирования процессов самоорганизации — № 5, с. 17-19
Верещака А.А., см. Верещака А.С.
Верещака А.С., см. Верещака А.А.
Верещака А.С., Кириллов А.К., Верещака А.А., Хаустова О.Ю., Бубликов Ю.И.
Технологическая система экологически безопасного резания — № 5, с. 20-22
Ветчинин С.П., см. Печеркин В.Я.
Владимиров В.И., см. Печеркин В.Я.
Власенко А.И., см. Ивлев Г.Д.
Волкова А.Ю., см. Аракелян С.М.
Вологиров А.К., см. Беев А.А.
Волошин Ю.Н., см. Ланина Т.И.
Вондимтека Т.Д., Шаов М.Т., Пшикова О.В.
Нормализация уровня диоксида углерода в крови людей, проживающих в условиях высокогорной гипоксии и субтропического климата, с помощью физических упражнений — № 2, с. 34-36
Воробьев Ю.В., Майер А.Е.
Локализация пластической деформации в окрестности микро- и наноразмерных пор при высокоскоростной деформации металлов — № 3, с. 60-66

Г

Гавашели Ю.О., см. Савинцев А.П.
Газарян Р.М., см. Насипов А.Ж.
Газарян Р.М., см. Петросян В.Г.
Гацкевич Е.И., см. Ивлев Г.Д.
Гнатюк В.А., см. Ивлев Г.Д.
Говоров А.В., см. Колонтарев К.Б.
Головастов С.В., см. Иванов К.В.
Голуб В.В., см. Иванов К.В.
Гордюк А.А.
Конфиденциальная телефонная связь на операционной системе «Андроид» — № 5, с. 15-16

Горельский В.А., Орлов М.Ю., Орлов Ю.Н., Богомолов Г.Н.
Исследование процесса пробития преград удлиненными ударниками № 3, с. 55-59
Гринева Л.Г., см. Бегиева М.Б.
Грязнов В.К., см. Запорожец Ю.Б.
Губайдулина Т.А., см. Апкарьян А.С.
Губайдулина Т.А., см. Апкарьян А.С.
Гудов А.Х., см. Мизиев И.А.
Гулиева З.Х., Кучукова З.А., Атмурзаева З.И.
«Женская доля» в интертекстуальном пространстве поэзии Т. Зумакуловой № 2, с. 63-66
Гуня А.Н., Тенов Т.З., Шогенов М.З., Чеченов А.М.
Стабильность и нестабильность на Северном Кавказе: особенности методологического подхода к исследованию внешних и внутренних факторов № 2, с. 111-113
Гусаров С.В., см. Досько С.И.
Гусаров С.В., см. Досько С.И
Гусев Д.В., см. Липницкий Ю.М.
Гутов А.А., см. Яхутлов М.М.

Д

Данилова-Волковская Г.М., Холопенкова Е.В.
Инновационный подход в управлении как необходимое условие реализации кластерной политики государства (на примере создания туристического кластера Северного Кавказа) № 4, с. 59-62
Данилова-Волковская Г.М., см. Кузьмина А.В.
Дарьян Л.А., Козлов А.В., Котов А.В., Поварешкин М.Н., Полищук В.П., Шурупов А.В., Шурупова Н.П.
Дуговой разряд в минеральном и органическом масле № 3, с. 92-98
Дворецкий С.А., см. Ивлев Г.Д.
Девятков В.В.
Методология имитационной экспертизы для анализа и синтеза сложных систем № 5, с. 49-52
Денисов А.А., Денисова Е.В.
Проблема рассогласования шкал времени в проектировании абстрактных сознаний № 5, с. 53-55
Денисова Е.В., см. Денисов А.А.
Депутатова Л.В., см. Печеркин В.Я.
Джанкулаев А.Я.
Моделирование нелинейного отпора основания методом конечных элементов № 5, с. 99-100
Джанкулаева М.А., см. Ошхунов М.М.
Дигешев А.Х., см. Ланина Т.И.
Дик А.В., Лигидов А.З., Фролов Е.Н., Massimo F., Giannessi L.
Генерация гармоник высокого порядка, сформированных в газовой среде № 2, с. 10-16
Долбин И.В., см. Ржевская Е.В.
Долбин И.В., см. Цурова А.Т.
Долбин И.В., см. Микитаев А.К.
Долов С.М., см. Лиходеев Д.В.
Досько С.И., Гусаров С.В., Юганов Е.В.
Диагностическая модель механической системы при множественном силовом воздействии № 5, с. 73-75
Досько С.И., Гусаров С.В., Юганов Е.В.
Способы проверки на адекватность математических моделей технических систем № 5, с. 60-63
Дударов З.И., см. Лиходеев Д.В.

Дудин С.В., см. Шурупов А.В.
Дышеков М.В.
Исследования императорского русского географического общества на Кавказе: Л.Я. Люлье о судопроизводстве шапсугов и натухайцев — № 4, с. 116-118
Дьячков С.А., Левашов П.Р.
Исследование области применимости модели Томаса – Ферми по отношению к квантовым и обменным поправкам — № 1, с. 17-21

Е

Езаова А.Г., см. Бжихатлов Х.Г.
Еремеева Н.М., Ибрагимов А.А., Свешникова Е.С., Панова Л.Г.
Углеродсодержащие сорбенты и наполнители на основе модифицированных целлюлозосодержащих материалов — № 6, с. 42-47

Ж

Жазаева Е.М., см. Карамурзов Б.С.
Жанситов А.А., см. Слонов А.Л.
Жанситов А.А., см. Цурова А.Т.
Жанситов А.А., см. Мусаев Ю.И.
Жаховский В.В., см. Хохлов В.А.
Жетишев Р.Р., Камчатнов П.Р., Тлапшокова Л.Б., Жетишева И.С.
Патологоанатомические аспекты асимптомного инфаркта головного мозга — № 4, с. 38-39
Жетишев Р.А., см. Архестова Д.Р.
Жетишева И.С., см. Архестова Д.Р.
Жетишева И.С., см. Жетишев Р.Р.
Жугов А.А.
К вопросу о валютном контроле в РФ — № 2, с. 109-110
Жугов А.А.
К вопросу о правовой природе банковской гарантии — № 4, с. 111-112

З

Завалова В.Е., см. Шурупов А.В.
Запольская А.Н., см. Карлова Т.В.
Запольская А.Н., см. Карлова Т.В.
Запорожец Ю.Б., Минцев В.Б., Грязнов В.К., Фортов В.Е., Рейнгольц Х., Репке Г.
Исследование переходного слоя сильнонеидеальной ударно-сжатой плазмы ксенона — № 3, с. 6-14
Захохов Р.М., Узденова З.Х., Шаваева В.А., Узденова А.А., Берхамова Э.А., Пшукова Е.М.
Коррекция йодного дефицита у девушек-подростков Кабардино-Балкарии и оценка ее эффективности — № 4, с. 40-43

И

Иванов К.В., Бакланов Д.И., Голуб В.В., Головастов С.В., Баженова Т.В., Котельников А.Л., Бивол Г.Ю.
Переход горения в детонацию в метано-кислородной смеси в узком канале — № 1, С. 46-52
Иванов М.И., см. Агранат М.Б.
Ивлев Г.Д., Гацкевич Е.И., Дворецкий С.А.,

Михайлов Н.Н., Власенко А.И., Гнатюк В.А., Велещук В.П.
Наноимпульсное лазерное воздействие на твердые растворы $Cd_xHg_{1-x}Te$ № 3, с. 25-28
Ибрагимов А.А., см. Еремеева Н.М.
Инаркиева З.И., см. Хараев А.М.
Иногамов Н.А., см. Петров Ю.В.
Иногамов Н.А., см. Хохлов В.А.
Иноземцев В.Е., Мо Наинг У.
Применение комплексных методов формирования поверхности из легкоплавких материалов на основе меди и алюминия № 5, с. 39-41
Иноземцев В.Е., см. Куликов М.Ю.
Исаков И.Н.
Эволюция правовых организаций российских регионов № 4, с. 85-92
Исламова О.В.
Моделирование свободных и гармонических колебаний клиноремённой передачи № 5, с. 105-107
Итина Т.Е., см. Аракелян С.М.

К

Кабак И.С., см. Соломенцев Ю.М.
Кабак И.С., см. Шептунов С.А.
Кагермазова Л.Ц., см. Михайленко О.И.
Кадатский М.А., Хищенко К.В.
Термодинамические свойства латуни при высоких температурах по модели Хартри – Фока – Сдэтера № 3, с. 67-73
Казаков А.С., см. Колонтарев К.Б.
Калажоков З.Х., см. Альсурайхи Абдульазиз Салех Али
Каменский М.В.
Когнитивное исследование функциональных свойств дискурсных маркеров № 2, с. 67-70
Камчатнов П.Р., см. Жетишев Р.Р.
Капустин Д.И., см. Сенченко В.Н.
Карамурзов Б.С., Жазаева Е.М., Тхакахов Р.Б.
Термическая модификация и морфология кристаллизующихся полимеров № 4, с. 93-95
Карамурзов Б.С., см. Яхутлов М.М.
Карамурзов Р.Б.
О некоторых итогах раунда 2011 года Программы международных сопоставлений № 2, с. 56-58
Карданов Т.Х., см. Батыров У.Д.
Карданова М.Р., см. Яхутлов М.М.
Карлова Т.В., Бекмешов А.Ю., Запольская А.Н.
Многоуровневое управление конфиденциальной информацией как элемент социально-управленческого комплекса обеспечения безопасности предприятия № 5, с. 79-81
Карлова Т.В., Бекмешов А.Ю., Запольская А.Н.
Поведенческие модели социодинамических систем управления № 5, с. 76-78
Квашин В.А., см. Мусаев Ю.И.
Кенетова З.М.
Нравственные основания системы регулирования общественных отношений у кабардинцев в условиях их интеграции в правовую систему российской империи в конце XVIII–первой половине XIX в. № 2, с. 82-87
Керимов М.Б., см. Архестова Д.Р.
Кешева З.М., Варивода Н.В.
Проблемы трансформации танцевальной культуры народов КБР во второй половине 60-х–начале 80-х гг. XX века (историко-этнологический аспект) № 4, с. 50-53

Кибишев И.А., см. Сабанчиев Х.Х.
Киреев С.Ю., см. Лось И.С.
Кириллов А.К., см. Верещака А.С.
Кожаева З.Т., Ошроева Р.З., Орлов А.В., Шаов А.Х., Борукаев Т.А.
Получение алифатических полиэфиров с заданными молекулярно-массовыми характеристиками — № 6, с. 88-91
Кожаева З.Т., см. Мамхегов Р.М.
Козлов А.В., см. Дарьян Л.А.
Козлов А.В., см. Шурупов А.В.
Козлов Г.В., Яхьяева Х.Ш., Магомедов Г.М., Микитаев А.К.
Влияние поверхности нанонаполнителя на свойства нанокомпозитов полиамид-6/фуллерен — № 6, с. 52-56
Козлов Г.В., см. Микитаев М.А.
Коков Дж.Н., см. Кокова Б.Дж.
Кокова Б.Дж., Коков Дж.Н., Кокова Л.Дж.
«Шы» (лошадь) в кабардинских онимах — № 4, с. 73-76
Кокова Л.Дж., см. Кокова Б.Дж.
Колонтарев К.Б., Пушкарь Д.Ю., Казаков А.С.
Методология проспективного сравнительного исследования результатов выполнения открытой и роботической нерво-сберегающей радикальной простатэктомии — № 5, с. 90-92
Колонтарев К.Б., Раснер П.И., Говоров А.В., Пушкарь Д.Ю.
Анализ практического применения робот-ассистированной радикальной простатэктомии — № 5, с. 93-95
Корец А.Я., Королькова И.В., Крылов А.С., Миронов Е.В., Рабчевский Е.В.
Исследование влияния последовательной термообработки детонационного алмазосодержащего материала — № 3, с. 74-78
Королькова И.В., см. Корец А.Я.
Котельников А.Л., см. Иванов К.В.
Котов А.В., см. Дарьян Л.А.
Корнаева В.Н., см. Кульчиев А.А.
Кочинев Н.А., см. Сабиров Ф.С.
Крылов А.С., см. Корец А.Я.
Ксенофонтов А.С., Москаленко Л.А.
Образование ступенчатой структуры пикноклина на нижней границе дрейфового течения — № 4, с. 108-110
Куготова А.М., Кунижев Б.И.
Сравнительный анализ процессов разрушения полиметилметакрилата высокоскоростным ударом и импульсным лазерным воздействием — № 3, с. 44-47
Куготова А.М., Кунижев Б.И., Унакафова И.М.
Диаграммы состояния и изменения температуры ударно-сжатого полиэтилена — № 6, С. 82-87
Кудаева И.З.
Поговорки с сочиненным компонентом в русском и кабардинском языках — № 4, с. 77-80
Кузнецов Д.Л., Сурков Ю.С., Уварин В.В., Филатов И.Е., Угодников Г.Г., Никифоров С.А.
Конверсия сероуглерода в несамостоятельных и самостоятельных импульсных разрядах в воздухе — № 3, с. 79-85
Кузьмина А.В., Слонов А.Л., Данилова-Волковская Г.М.
Эффект сдвигового напряжения в кристаллической структуре матрицы — № 6, с. 14-20
Куликов М.Ю., Нечаев Д.А., Иноземцев В.Е., Рыгин Р.Е.
Пути повышения качества высокоточных отверстий при хонинговании — № 5, с. 37-38

Куликов М.Ю., см. Липницкий Ю.М.
Кулова Л.З.
Средства и приемы формирования общественного мнения в политическом дискурсе № 2, с. 71-74
Культурбаева Л.М.
К вопросу о становлении постнеклассической концепции этногенеза № 4, с. 96-98
Кульчиев А.А., Тигиев С.В., Корнаева В.Н.
Лечение острого калькулезного холецистита и холедохолитиаза у лиц пожилого и старческого возраста № 2, с. 37-43
Кунижев Б.И., см. Куготова А.М.
Кунижев Б.И., см. Куготова А.М.
Кусов А.Л., см. Брылкин Ю.В.
Кутровская С.В., см. Аракелян С.М.
Кучерик А.О., см. Аракелян С.М.
Кучмезова Ф.Ю., см. Адамокова М.Н.
Кучменова Л.Х., см. Слонов А.Л.
Кучукова З.А., см. Гулиева З.Х.
Кушхов Х.Б., см. Ржевская Е.В.
Кушхов Х.Б., см. Слонов А.Л.
Кяров А.Х., Савинцев А.П.
Дисперсионное взаимодействие атомов инертных газов № 3, с. 35-43
Кяров А.Х., Савинцев А.П.
Поляризуемость в теории функционала плотности № 1, с. 98-103
Кяров А.Х., см. Савинцев А.П.

Л

Ланина Т.И., Волошин Ю.Н., Аджиева А.Ю., Дигешев А.Х.
Нечёткая модель прогнозирования продовольственной корзины в среде MATLAB № 5, с. 101-104
Лапицкий Д.С.
Динамическое удержание заряженных пылевых частиц в линейных ловушках Пауля № 1, с. 93-97
Ларионов М.А., см. Липницкий Ю.М.
Левашов П.Р., см. Баранов В.Е.
Левашов П.Р., см. Пугачев Л.П.
Левашов П.Р., см. Фокин В.Б.
Леонтьев А.А., см. Шурупов А.В.
Лигидов А.З., см. Дик А.В.
Лигидов М.Х., см. Мусаев Ю.И.
Лигидов М.Х., см. Микитаев А.К.
Липницкий Ю.М., Куликов М.Ю., Ларионов М.А., Гусев Д.В.
Использование генеративных технологий при изготовлении размероподобных моделей для наземных аэродинамических испытаний изделий РКТ № 5, с. 34-36
Лиходеев Д.В., Долов С.М., Шевченко А.В., Дударов З.И., Боготов Н.Х.
К проблеме определения температуры кровли магматической камеры вулкана Эльбрус № 4, с. 12-18
Лось И.С., Киреев С.Ю., Перелыгин Ю.П., Розен А.Е., Харина И.Л. Исследование коррозионного поведения многослойных материалов с протекторной питтинг-защтой № 5, с. 31-33
Лукожев Р.В., см. Хараев А.М.

М

Магомедов Г.М., см. Козлов Г.В.
Майер А.Е., см. Воробьев Ю.В.
Майер А.Е., см. Попова Т.В.
Малкандуев Ю.А., см. Бегиева М.Б.
Мамхегов Р.М., Кожаева З.Т., Мамхегова Р.М., Алакаева З.Т., Борукаев Т.А.
Получение высокомолекулярного ПБТ и блок-сополимера на его основе методом твердофазной поликонденсации — № 6, с. 92-95
Мамхегов М.М., см. Цурова А.Т.
Мамхегова Р.М., см. Мамхегов Р.М.
Маришев М.Х., см. Хапачев Б.С.
Махалова Е.Ю., см. Аракелян С.М.
Машуков Н.И., см. Алтуева А.М.
Мигдал К.П., см. Петров Ю.В.
Мизиев И.А., Гудов А.Х.
«Каскадное» дренирование в лечении деструктивного панкреатита — № 4, с. 34-37
Мигранов Марс Ш., см. Верещака А.А.
Микитаев М.А., Яхьяева Х.Ш., Козлов Г.В.
Влияние типа переработки смесей полиэтилентерефталат/полибутилентерефталат на ударную вязкость минералов природных кристаллических сланцев Южного Урала — № 6, с. 57-61
Микитаев А.К., см. Беев А.А.
Микитаев А.К., см. Козлов Г.В.
Микитаев А.К., см. Цурова А.Т.
Милявский В.В., см. Белятинская И.В.
Милявский В.В., см. Янковский Б.Д.
Минцев В.Б., см. Запорожец Ю.Б.
Минцев В.Б., см. Шурупов А.В.
Мирзоев Т., Фраутц А.
Хранилища данных Amazon EC2 — № 5, с. 111-114
Миронов Е.В., см. Корец А.Я.
Михайленко О.И., Кагермазова Л.Ц., Бауаев К.К.
Формирование готовности к межкультурной коммуникации у студентов-мигрантов в поликультурной среде вуза — № 2, с. 101-103
Михайлов Н.Н., см. Ивлев Г.Д.
Мкртычев О.В., см. Шеманин В.Г.
Молотков В.И., см. Печеркин В.Я.
Москаленко Л.А., см. Ксенофонтов А.С.
Мо Наинг У., см. Иноземцев В.Е.
Морозов И.В., см. Быстрый Р.Г.
Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Байказиев А.Э., Квашин В.А., Балаева М.О.
Свойства бентонита-Э, полученного электрохимическим методом — № 6, с. 109-114
Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Байказиев А.Э., Лигидов М.Х., Жанситов А.А., Балаева М.О.
Органомодификация бентонита-Э мономер/полимерным цвиттер-ионом и свойства нанокомпозита — № 6, с. 115-119
Мусаева Э.Б., см. Мусаев Ю.И.
Мусаева Э.Б., см. Мусаев Ю.И.
Мусов И.В., см. Цурова А.Т.
Мысливцев К.В., см. Сабиров Ф.С.

Н

Нагоров А.Л., см. Бутенков С.А.
Нагорова М.Б.
Бифуркации в эволюции социальных систем № 2, с. 49-51
Нагорова М.Б.
Роль бифуркаций в структуре процессов самоорганизации № 2, с. 47-48
Насипов А.Ж., Петросян В.Г., Газарян Р.М.
Решение ситуационной задачи как основа технологической эвристики № 5, с. 56-59
Насипов А.Ж., см. Петросян В.Г.
Насурова М.А., см. Хасбулатова З.С.
Наумкин В.Н., см. Печеркин В.Я.
Нестеренко А.О., см. Агранат М.Б.
Нестеров С.А.
Математическая модель контактирования инструмента и обрабатываемой поверхности при реализации CAM-программ № 5, с. 26-27
Нечаев Д.А., см. Куликов М.Ю.
Никифоров С.А., см. Кузнецов Д.Л.
Никифоров С.А., см. Филатов И.Е.

О

Овчинников А.В., см. Агранат М.Б.
Орлов А.В., см. Кожаева З.Т.
Орлов М.Ю., см. Горельский В.А.
Орлов Ю.Н., см. Горельский В.А.
Ошроева Р.З., см. Кожаева З.Т.
Ошроева Р.З., см. Хараев А.М.
Ошхунов М.М., Джанкулаева М.А., Бечелова А.Р., Темботова М.М.
О выборе закона изменения коэффициента линейного расширения в тонкостенных цилиндрах № 5, с. 96-98

П

Панова Л.Г., см. **Еремеева Н.М.**
Паштова Л.Р., Хашхожева Р.Р., Барокова Е.Б., Алакаева З.Т.
Фотостабилизация ПБТФ смесями железа № 6, с. 21-24
Перелыгин Ю.П., см. Лось И.С.
Петров Ю.В., Иногамов Н.А., Мигдал К.П.
Эффективные частоты электронных s-s- и s-d-столкновений в никеле при высоких температурах электронов, вызванных действием фемтосекундных лазерных импульсов № 3, с. 15-20
Петров Ю.В., см. Хохлов В.А.
Петровский В.П., см. Агранат М.Б.
Петросян В.Г., Насипов А.Ж., Газарян Р.М.
Отражение познавательной и преобразующей деятельности человека в предметных задачах № 5, с. 82-85
Петросян В.Г., см. Насипов А.Ж.
Печеркин В.Я., Василяк Л.М., Ветчинин С.П., Молотков В.И.
Возможный механизм отрыва макрочастиц с катода в стримерном разряде № 3, с. 99-103
Печеркин В.Я., Василяк Л.М., Владимиров В.И., Депутатова Л.В., Наумкин В.Н.
Экспериментальное исследование динамики пылевых частиц в коронном разряде по модели Хартри – Фока – Слэтера № 1, с. 112-117
Поварешкин М.Н., см. Дарьян Л.А.
Поварницын М.Е., см. Аракелян С.М.

Поварницын М.Е., см. Фокин В.Б.
Полищук В.П., см. Дарьян Л.А.
Попова Т.В., Майер А.Е., Хищенко К.В.
Моделирование распространения ударных волн по полиметилметакрилату — № 3, с. 109-114
Прокудина О.А.
Коммерческое имя – эргоним и контекст — № 4, с. 69-72
Прокудина О.А.
Роль эксперимента в идентификации словесного знака — № 2, с. 75-77
Пугачев Л.П., Левашов П.Р., Андреев Н.Е.
PIC-моделирование генерации горячих электронов из неоднородной плазмы под воздействием фемтосекундного лазерного импульса — № 3, с. 21-25
Пугачев Л.П., см. Баранов В.Е.
Пушкарь Д.Ю., см. Колонтарев К.Б.
Пушкарь Д.Ю., см. Колонтарев К.Б.
Пшигаушева Р.З.
Компетентностно-ориентированная подготовка педагогических кадров профессионального обучения в учреждении высшего образования — № 2, с. 104-108
Пшикова О.В., см. Вондимтека Т.Д.
Пшикова О.В., см. Хашхожева Д.А.
Пшукова Е.М., см. Захохов Р.М.

Р

Рабчевский Е.В., см. Корец А.Я.
Радвил Н.И.
Дизайн-образование сегодня — № 2, с. 93-97
Раснер П.И., см. Колонтарев К.Б.
Рейнгольц Х., см. Запорожец Ю.Б.
Репке Г., см. Запорожец Ю.Б.
Ржевская Е.В., Башоров М.Т., Кушхов Х.Б., Шогенов В.Н., Долбин И.В.
Разработка и исследование свойств новых полимерных композитов на основе полибутилентерефталата и природных наполнителей — № 6, с. 75-81
Розен А.Е., см. Лось И.С.
Ромашевский С.А., см. Агранат М.Б.
Рыгин Р.Е., см. Куликов М.Ю.

С

Сабанчиев Х.-М.А.
Проблема депортации народов Кавказа и Крыма в 40-х гг. XX в. в международном контексте — № 4, с. 54-58
Сабанчиев Х.Х., Кибишев И.А.
Повышение работоспособности зубчато-ременных передач путем выравнивания нагрузки по зубьям — № 5, с. 108-110
Сабиров Ф.С., Кочинев Н.А., Мысливцев К.В.
Улучшение динамических характеристик многослойных роторных систем — № 5, с. 64-67
Савинцев А.П., Гавашели Ю.О., Кяров А.Х.
Изучение механизмов пробоя хлорида натрия в сильных электрических и лазерных полях — № 1, с. 72-75
Савинцев А.П., см. Кяров А.Х.
Савинцев А.П., см. Кяров А.Х.
Свешникова Е.С., см. Еремеева Н.М.

Сенченко В.Н., Беликов Р.С.
Установка для экспериментального исследования теплофизических свойств проводящих тугоплавких веществ в окрестности их точки плавления методом импульсного нагрева — № 1, с. 22-26
Сенченко В.Н., Капустин Д.И.
Измерение 2D температурных полей в научных и промышленных применениях — № 1, с. 27-33
Слонов А.Л., Кучменова Л.Х., Жанситов А.А., Башоров М.Т., Кушхов Х.Б., Шогенов В.Н.
Изучение некоторых особенностей структуры и процессов кристаллизации полимер-полимерных композитов на основе полипропилена и сополимера этилена и винилацетата — № 6, с. 105-108
Слонов А.Л., см. Кузьмина А.В.
Слонов Л.Х., см. Слонов Т.Л.
Слонов Т.Л.
Лихенофлора охраняемых природных территорий Кабардино-Балкарской Республики — № 2, с. 29-33
Слонов Т.Л., Слонов Л.Х.
Обеспечение человека кислородом в замкнутой биологической системе — № 2, с. 27-28
Соблиров Х.Х.
Социальная система и этническая идентичность — № 2, с. 117-119
Соломенцев Ю.М., **Кабак И.С., Суханова Н.В.**
О повышении производительности суперкомпьютера путем оптимизации информационного межпроцессорного трафика — № 5, с. 9-11
Сурков Ю.С., см. Кузнецов Д.Л.
Сурков Ю.С., см. Филатов И.Е.
Суханова Н.В., см. Соломенцев Ю.М.
Суханова Н.В., см. Шептунов С.А.

Т

Тенов Т.З., см. Гуня А.Н.
Темботова М.М., см. Ошхунов М.М.
Тигиев С.В., см. Кульчиев А.А.
Тлапшокова Л.Б., см. Жетишев Р.Р.
Тленкопачев М.Р., см. Бегиева М.Б.
Тлибеков А.Х., Яхутлов М.М.
Разработка и тестирование комбинированного генетического алгоритма для решения задач математического программирования — № 5, с. 68-72
Тлибеков А.Х., см. Яхутлов М.М.
Тхагапсов А.В.
О развитии маркетинга туризма в Кабардино-Балкарской Республике — № 4, с. 63-65
Тхагапсов А.В.
Стратегические направления развития туризма Северо-Кавказского федерального округа — № 2, с. 59-62
Тхазаплижева М.Т., Узденова А.А., Узденова З.Х., Шаваева В.А., Балкаров А.О.
Анализ клинико-эпидемиологического статуса стоматологической заболеваемости у беременных в зависимости от климатогеографических зон — № 4, с. 44-49
Тхакахов Р.Б., см. Карамурзов Б.С.
Тукова А.Х., см. Беев А.А.

Ф

Филатов И.Е., Никифоров С.А., Сурков Ю.С., Уварин В.В.
Действие высокоэнергетического пучка электронов на экотоксичные хлорсодержащие соединения в слое адсорбента — № 3, с. 86-91
Филатов И.Е., см. Кузнецов Д.Л.
Фельдман В.И., см. Белятинская И.В.
Флоров А.В., см. Брылкин Ю.В.
Фокин В.Б., Левашов П.Р., Поварницын М.Е., Хищенко К.В.
Континуально-атомистическое моделирование лазерной абляции алюминия — № 1, с. 60-65
Фортов В.Е., см. Запорожец Ю.Б.
Фортов В.Е., см. Хищенко К.В.
Фортов В.Е., см. Шурупов А.В.
Фортова С.В.
Численное моделирование вихревых каскадов для сдвигового слоя — № 1, с. 34-39
Фраутц А., см. Мирзоев Т.
Фролов Е.Н., см. Дик А.В.

У

Уварин В.В., см. Кузнецов Д.Л.
Уварин В.В., см. Филатов И.Е.
Угодников Г.Г., см. Кузнецов Д.Л.
Узденова А.А., см. Захохов Р.М.
Узденова А.А., см. Тхазаплижева М.Т.
Узденова З.Х., см. Захохов Р.М.
Узденова З.Х., см. Тхазаплижева М.Т.
Унакафова И.М., см. Куготова А.М.

Х

Хажнагоева И.З.
Понятие конституционализма и закрепление его основных ценностей — № 2, с. 88-92
Хапачев Б.С., Маришев М.Х., Атаев П.Л., Бозиев О.Х.
К определению зернового состава алмазных шлифпорошков — № 5, с. 23-25
Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Лукожев Р.В., Инаркиева З.И., Ошроева Р.З., Балаева С.М.
Синтез полиэфиров на основе олигосульфонов, содержащих дихлорэтиленовую группу — № 6, с. 62-68
Харина И.Л., см. Лось И.С.
Хасбулатова З.С., Насурова М.А., Асуева Л.А., Алихаджиева Б.С.
Синтез полиэфирсульфонкетонов — № 6, с. 72-74
Хасбулатова З.С., см. Алихаджиева Б.С.
Хатунцев В.Н., см. Бутенков С.А.
Хаширова С.Ю., см. Цурова А.Т.
Хашхожева Д.А., Пшикова О.В., Шаов М.Т.
Применение современных нейроинформационных технологий для регуляции артериального давления человека — № 2, с. 44-46
Хашхожева Р.Р., см. Паштова Л.Р.
Хаустова О.Ю., см. Верещака А.С.
Хеймашева М.С.
Акмеологический подход в развитии полиэтнической компетентности на примере студентов Кабардино-Балкарского госуниверситета — № 2, с. 98-100
Хищенко К.В., Фортов В.Е.
Исследование уравнений состояния материалов при высокой концентрации энергии — № 1, с. 6-16

Хищенко К.В., см. Кадатский М.А.
Хищенко К.В., см. Попова Т.В.
Хищенко К.В., см. Фокин В.Б.
Хоконов М.А., Гукепшоков М.Х., Канаметов З.Х.
Предпосылки формирования гражданско-правовой культуры в традиционном адыгском социуме (сравнительный аспект)
Хоконов М.Х.
Многофотонные эффекты сильного поля при взаимодействии электронов высокой энергии с ориентированными кристаллами — № 1, с. 82-87
Хоконов Х.Б., см. Альсурайхи Абдульазиз Салех Али
Холопенкова Е.В., см. Данилова-Волковская Г.М.
Хохлов В.А., Иногамов Н.А., Жаховский В.В., Анисимов С.И., Петров Ю.В.
Составная сверхупругая и пластическая ударная волна, вызванная коротким лазерным импульсом — № 1, с. 53-59

Ц

Цурова А.Т., Долбин И.В., Жанситов А.А., Мусов И.В., Хаширова С.Ю., Мамхегов М.М., Микитаев А.К.
Исследование термических свойств и огнестойкости полиамид-6/слоистосиликатных нанокомпозитов — № 6, с. 48-51

Ч

Черкесов З.А., см. Шурдумов Г.К.
Черкесов З.А., см. Шурдумов М.Б.
Чеченов А.М., см. Гуня А.Н.
Чефонов О.В., см. Агранат М.Б.

Ш

Шаваева В.А., см. Захохов Р.М.
Шаваева В.А., см. Тхазаплижева М.Т.
Шаов А.Х., см. Кожаева З.Т.
Шаов М.Т., см. Вондимтека Т.Д.
Шаов М.Т., см. Хашхожева Д.А.
Шебзухов З.А.
Поверхностное натяжение жидких нанокапель на границе с паром в изобарических условиях — № 2, с. 114-116
Шевченко А.В., см. Лиходеев Д.В.
Шеманин В.Г., Аткарская А.Б., Мкртычев О.В.
Аналитическое исследование энергетических коэффициентов отражения и преломления света от многослойных плоскопараллельных наносистем — № 3, с. 29-34
Шептунов С.А.
Конструкторско-технологическая информатика – ключевой элемент формирования эффективных технологических платформ — № 5, с. 7-8
Шептунов С.А., Кабак И.С., Суханова Н.В.
О системе дистанционного обучения инженеров — № 5, с. 12-14
Ширкин Л.А., см. Аракелян С.М.
Шогенов В.Н., см. Ржевская Е.В.
Шогенов В.Н., см. Слонов А.Л.
Шогенов М.З., см. Гуня А.Н.
Шокалова А.Х.
Трансдисциплинарный подход к человекоразмерным системам — № 2, с. 52-55
Шурдумов А.Б., см. Шурдумов Г.К.
Шурдумов А.Б., см. Шурдумов М.Б.

Шурдумов Б.К., см. Шурдумов Г.К.
Шурдумов Б.К., см. Шурдумов М.Б.
Шурдумов Г.К., Черкесов З.А., Шурдумов Б.К., Шурдумов А.Б., Шурдумов М.Б.
Термодинамика обменных реакций и фазовые равновесия в тройных взаимных системах Na(K), Pb//Cl, MoO_4 — № 6, с. 101-104
Шурдумов Г.К., см. Шурдумов М.Б.
Шурдумов М.Б., Шурдумов Б.К., Шурдумов Г.К., Шурдумов А.Б., Черкесов З.А.
Исследование механизма процесса химического способа синтеза порошков оксидных вольфрамовых бронз в расплавах вольфрамат-борат-оксидных систем — № 6, с. 96-100
Шурдумов М.Б., см. Шурдумов Г.К.
Шурупов А.В., см. Дарьян Л.А.
Шурупов А.В., Дудин С.В., Козлов А.В., Минцев В.Б., Фортов В.Е., Завалова В.Е., Леонтьев А.А., Шурупова Н.П.
Двухкаскадный взрывомагнитный генератор с отключением тока первичного контура — № 1, с. 88-92
Шурупова Н.П., см. Дарьян Л.А.
Шурупова Н.П., см. Шурупов А.В.

Э

Эдокова Л.Н.
Специфика осмысления трагического (на материале произведений А. Теппеева) — № 4, с. 66-68
Эльбаев Р.А., см. Эльбаева Р.И.
Эльбаева Р.И., Эльбаев Р.А.
Качество биметаллических соединений сталь–баббит при центробежном способе изготовления с нагревом токами высокой частоты — № 5, с. 42-45

Ю

Юганов Е.В., см. Досько С.И.
Юганов Е.В., см. Досько С.И.
Юрьева М.Ю.
Социально-акмеологический потенциал цивилизационного творчества молодежи — № 4, с. 113-115

Я

Янковский Б.Д., Милявский В.В., Ананьев С.Ю.
Неидеальный режим химического преобразования RDX в цилиндрических образцах — № 3, с. 48-54
Яхутлов М.М., Карамурзов Б.С., Батыров У.Д., Тлибеков А.Х., Карданова М.Р., Гутов А.А.
Исследование частотных характеристик системы зерно–твердосплавная матрица алмазного инструмента — № 5, с. 28-30
Яхутлов М.М., см. Тлибеков А.Х.
Яхьяева Х.Ш., см. Козлов Г.В.
Яхьяева Х.Ш., см. Микитаев М.А.
Massimo F., см. Дик А.В.
Giannessi L., см. Дик А.В.

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

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

1. Основные документы, необходимые для публикации

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

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

• фамилия, имя, отчество (полностью) каждого автора;

• место работы (наименование организации), ученая степень, ученое звание, должность каждого автора;

• контактные телефоны, почтовый индекс и адрес, адрес электронной почты (e-mail) каждого автора.

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

1.4. Внешняя рецензия доктора наук (по желанию).

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

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

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

2. Правила оформления статьи

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

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

2.2. Статья должна включать:

• индекс УДК (универсальная десятичная классификация) в верхнем левом углу;

• название статьи (на русском и английском языках);

• фамилия, имя, отчество автора (авторов) (на русском и английском языках);

• реферат статьи (до 500 знаков) (на русском и английском языках);

• ключевые слова (5–7 слов на русском и английском языках);

• текст статьи, отражающий цель исследования, методы работы, собственно исследования, конкретные выводы;

• библиография (в библиографическом списке нумерация источников должна соответствовать очередности ссылок на них в тексте; номер источника в тексте указывается в квадратных скобках – автоматическая нумерация ссылок не допускается);

• подпись автора (авторов).

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

2.4. Нумерация страниц обязательна.

2.5. Тип файла в электронном виде – RTF.

Образцы оформления библиографии:

книга

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

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

статья из книги, сборника, журнала

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

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

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

диссертации и авторефераты диссертаций

Ерков С.А. Формирование художественного восприятия произведений изобразительного искусства на уроках изобразительного искусства в 5, 6 классах средней общеобразовательной школы: 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 IV, № 6, 2014

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

В печать 23.12.2014. 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.