ИЗВЕСТИЯ КАБАРДИНО-БАЛКАРСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА

PROCEEDINGS OF THE KABARDINO-BALKARIAN STATE UNIVERSITY

ТОМ VI, № 3, 2016

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

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

Редакционная коллегия

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

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

ISSN 2221-7789

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

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

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

Founder: Kabardino-Balkarian State University (KBSU)

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

Editorial board

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

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

ISSN 2221-7789

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

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

© Authors, 2016
© Kabardino-Balkarian State University, 2016

СОДЕРЖАНИЕ

ХИМИЯ

Бажева Р.Ч., Инаркиева З.И., Бажев А.З., Хараев А.М., Шаов А.Х. Сополиэфиркетоны на основе n-дигидроксибензола и бисфенолов различного строения …… 5

Балаева С.М. Адгезивы для заливочных компаундов на основе гексахлорэтана ……. 12

Балаева С.М., Беева Д.А. Эпоксидные олигомеры и условия их отверждения ……. 15

Борукаев Т.А., Отарова Р.М., Орлов А.В., Киселева С.Г., Карпачева Г.П., Маламатов А.Х. Новые мономерные вещества – бензилиденфенилендиамины для окислительной полимеризации …… 19

Долбин И.В., Айгубова А.Ч., Магомедов Г.М., Козлов Г.В. Исследование влияния структуры нанокомпозитов ПЭВП/УНТ на их огнестойкость ……. 24

Мирзоев Р.С., Шетов Р.А., Кяров А.А., Хочуев И.Ю., Лигидов М.Х. Оценка свободной энергии образования двойных солей в системах Na_2MoO_4–$Э_2MoO_4$–H_2O (Э – Li^+, K^+, Cs^+) при 25 ºС ……. 27

Мусаев Ю.И., Балаева М.О., Мусаева Э.Б., Квашин В.А., Гашаева Ф.А., Дзейтова А.Ю., Сулаева М.Р. Перспективы создания новых структур на основе ароматических кетоксимов различного строения ……. 32

Свешникова Е.С., Перминов Я.О., Асташкина О.В., Лысенко А.А. Многослойные углеволокнистые, пористые композиционные материалы для теплоизоляции …….. 36

Слонов А.Л., Ржевская Е.В., Микитаев А.К. Влияние способа введения наполнителя на механические свойства в системе полипропилен/тальк/сэвилен …… 43

Хочуев И.Ю., Кяров А.А., Мирзоев Р.С., Шустов Г.Б. О взаимодействии вольфрамата лития с хлоридом аммония в насыщенных водных растворах при 25 °С …….. 47

Цурова А.Т., Мамхегов Р.М., Лигидов М.Х. Свойства слоистосиликатных нанокомпозитов на основе полиамида-6 и модифицированного монтмориллонита, полученных методом in situ …… 52

Чуков Н.А., Микитаев М.А. Создание концентратов красителей для полимерных материалов ……... 56

Шаов А.Х., Борукаев Т.А., Хараев А.М., Шустов Г.Б., Шетов Р.А., Хакяшева Э.В. Фотостабилизация полиэтилена высокой плотности циклогексилфосфоновой кислотой и ее калиевыми солями …….. 58

Шахмурзова К.Т., Жанситов А.А., Курданова Ж.И., Байказиев А.Э., Гучинов В.А., Хаширова С.Ю. Исследование влияния молекулярной массы на физико-химические свойства полифениленсульфонов …… 64

Шахмурзова К.Т., Жанситов А.А., Курданова Ж.И., Байказиев А.Э., Саламов А.Х., Хаширова С.Ю. Синтез и свойства сополиэфирэфиркетонов на основе 1,4-дигидроксибензола и 4,4’-дигидроксидифенила ……. 67

Требования к оформлению научной статьи, представляемой в журнал «Известия Кабардино-Балкарского государственного университета» …… 70

CONTENTS

CHEMISTRY

Bazheva R.Ch., Inarkieva Z.I., Bazhev A.Z., Kharaev A.M., Shaov A.Kh. Polyether ketones of the n-dihydroxybenzene basis and bisphenols different structure ……..…… 5
Balaeva S.M. Adhesive for potting compounds of hexachloroethane …… 12
Balaeva S.M., Beeva D.A. Epoxy the oligomers and their cured ……. 15
Borukayev T.A., Otarova R.M., Orlov A.V., Kiseleva S.G., Karpacheva G.P., Malamatov A.H. New monomer substances – benzylidenphenylenediamines for oxidative polymerization …… 19
Dolbin I.V., Aygubova A.Ch., Magomedov G.M., Kozlov G.V. Study of structure nanocomposites HDPE/CNT on their fire ……. 24
Mirzoev R.S., Shetov R.A., Kyarov A.A., Khochuev I.Yu., Ligidov M.H. Assessment of the formation free energy of double salts in Na_2MoO_4 E_2MoO_4-H_2O systems (E–Li^+, K^+, Cs^+) at 25 °C 27
Musaev U.I., Balaeva M.O., Musaeva E.B., Kvashin V.A., Gashaeva F.A., Dzeitova A.U., Sulaeva M.R. The prospects of creation a new structures of the based on the aromatic ketoximes the different structure …….…….. 32
Sveshnikova E.S., Perminov Ya.O., Astashkina O.V., Lysenko A.A. Multilayer carbon-fiber porous composite materials for thermal insulation ……. 36
Slonov A.L., Rzhevskaya E.V., Mikitaev A.K. Influence of a way incorporation of the filler on mechanical properties in the system polypropylene/talc/sevilen …… 43
Hochuev I.Y., Kyarov A.A., Mirzoev R.S., Shustov G.B. On cooperation tungstate lithium ammonium chloride, a saturated aqueous solution at 25 °C …… 47
Tsurova A.T., Mamkhegova R.M., Ligidov M.H. Properties of the layered silicate nanocomposites based on polyamide-6 and a modified montmorillonite obtained by the method in situ … 52
Chukov N.A., Mikitaev M.A. Preparation masterbatch for polymer material …….. 56
Shaov A.Kh., Borukaev T.A., Kharaev A.M., Shustov G.B., Shetov R.A., Khacyasheva E.V. Photo stabilization of polyethylene of high density cycle phosphonic aside and her potassium salts …. 58
Shakhmurzova K.T., Zhansitov A.A., Kurdanova Zh.I., Baykaziev A.E., Guchinov V.A., Khashirova S.Yu. Study of influence of molecular weight on the physical and chemical properties of polyphenylene sulfones …….…… 64
Shakhmurzova K.T., Zhansitov A.A., Kurdanova Zh.I., Baykaziev A.E., Salamov A.H., Khashirova S.Yu. Synthesis and characterization of copolyestereterketone based on 1,4-dihydroxybenzene and 4,4-dihydroxydiphenyl …….…….. 67
The demand to the design of the scientific article, represented in the journal «Proceedings the Kabardino-Balkarian State University» …….……..…… 70

ХИМИЯ

УДК 678.674(043)

СОПОЛИЭФИРКЕТОНЫ НА ОСНОВЕ N-ДИГИДРОКСИБЕНЗОЛА И БИСФЕНОЛОВ РАЗЛИЧНОГО СТРОЕНИЯ

***Бажева Р.Ч., Инаркиева З.И., Бажев А.З., Хараев А.М., Шаов А.Х.**

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

***r.bazheva@mail.ru**

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

Ключевые слова: сополиэфиркетон, 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропан, 1,1-дихлор-2,2-ди(3,5-дибром-4-оксифенил)этилен, 1,1-дихлор-2,2-ди(3,5-дибром-4-оксифенил)этилен.

POLYETHER KETONES OF THE N-DIHYDROXYBENZENE BASIS AND BISPHENOLS DIFFERENT STRUCTURE

Bazheva R.Ch., Inarkieva Z.I., Bazhev A.Z., Kharaev A.M., Shaov A.Kh.

Kabardino-Balkarian State University

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

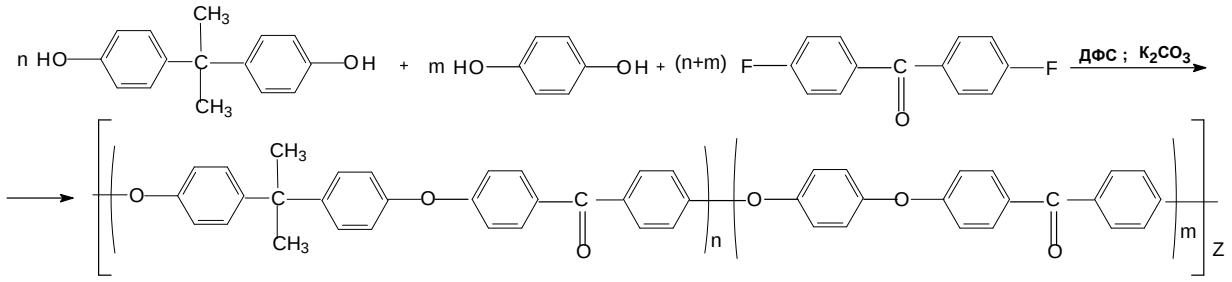
Keywords: polyether ketones**,** 4,4'-dihydroxy-2,2-diphenylpropane, 1,1-dichloro-2,2-di(4-hydroxyphenyl)ethylene, 1,1-dichloro-2,2-di(3,5-dibromo-4-hydroxyphenyl)ethylene.

Полиэфиркетоны (ПЭК) и полиэфирэфиркетоны (ПЭЭК) являются конструкционными термопластами специального назначения и относятся к материалам для высоких технологий. Они известны своими уникальными физико-механическими характеристиками, термо-, теплостойкостью, хорошими электрофизическими свойствами, способностью выдерживать высокие механические нагрузки в широком интервале температур (от минусовых до повышенных), минимальным дымообразованием при горении, высокими диэлектрическими свойствами, хорошей износостойкостью и стойкостью к гидролизу. По этим показателям они значительно превосходят многие другие термопласты [1–4]. Полиэфирэфиркетоны обладают хорошим сопротивлением сдвигу и ползучести, стойки в среде кислот, щелочей, алифатических и ароматических растворителей. Учитывая ценные свойства данного класса полимеров, актуальна задача расширения ассортимента полимеров данного класса и совершенствование способов синтеза и регулирования свойств этих полимеров.

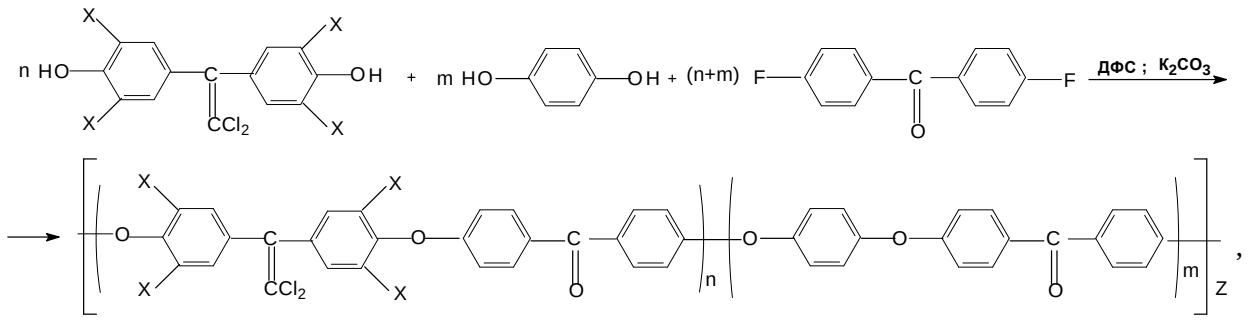
Ранее был представлен ряд работ, в которых описаны способы синтеза и результаты исследований полиэфиркетонов и блок-сополиэфиркетонов различного строения [5-12].

В данной работе представлены результаты синтеза полиэфиркетонов на основе n-дигидроксибензола и бисфенолов различного химического строения, в частности 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропана, 1,1-дихлор-2,2-ди(4-оксифенил)этилена (С-2) и 1,1-дихлор-2,2-ди(3,5-дибром-4-оксифенил)этилена (ТБС-2). В качестве дигалогенида использован 4,4′-дифтордифенилкетон. Синтез проводили методом высокотемпературной поликонденсации в дифенилсульфоне при ступенчатом подъеме температуры до 320 ^{0}С в течение 2 часов и выдержке при этой температуре в течение 4 часов в

случае использования 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропана. Для перевода фенокси-групп в более активные фенолятные группы в работе применялся K_2CO_3. Схему синтеза сополиэфиркетонов можно представить следующим образом:



Многочисленные исследования показали, что использование мономеров 1,1-дихлор-2,2-ди(4-оксифенил)этилена и 1,1-дихлор-2,2-ди(3,5-дибром-4-оксифенил)этилена при синтезе поликонденсационных полимеров позволяет получать материалы, обладающие повышенными огне-, тепло- и термостойкостью, а также уникальными физико-механическими характеристиками. Учитывая данное обстоятельство, также синтезированы сополиэфиркетоны на основе n-дигидроксибензола мономеров С-2 и ТБС-2 согласно схеме:



где X=H в случае использования 1,1-дихлор-2,2-ди(4-оксифенил)этилена и X=Br в случае использования 1,1-дихлор-2,2-ди(3,5-дибром-4-оксифенил)этилена.

Процесс получения сополиэфиркетонов осуществляли одностадийно, т.е. при одновременной загрузке всех компонентов и ступенчатом подъеме температуры до температуры синтеза, осуществляли выдержку до достижения требуемого значения вязкости и выделяли полимер.

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

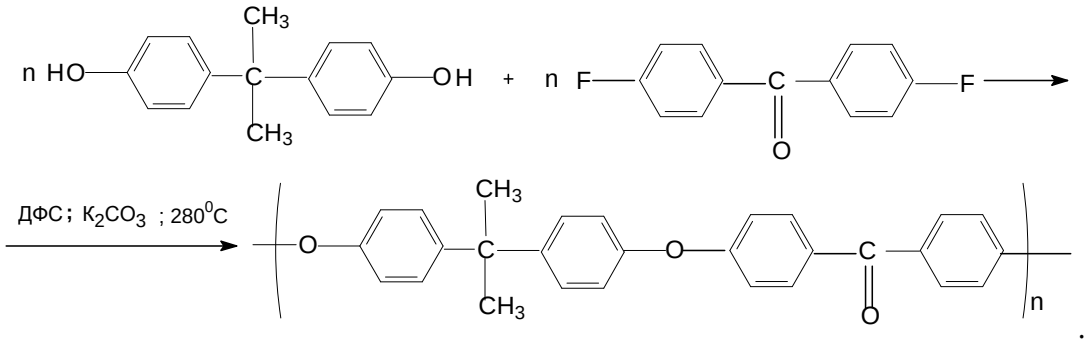
Синтез сополиэфиркетонов на основе С-2 и ТБС-2 проводили в два этапа. На первой стадии при температуре 320 ^{o}C в течение 3 часов проводили конденсацию между гидрохиноном и 4,4'-дифтордифенилкетоном, на второй стадии осуществляли сополиконденсацию между образовавшимся олигомером с С-2 или ТБС-2 при температуре 180–200 ^{o}C в течение 3 часов. В качестве растворителя использован дифенилсульфон. Такой способ синтеза позволил получить полимеры с высокой молекулярной массой и выходом.

Изменяя соотношения n и m от 0 до 1 (моль:моль), получили сополиэфиркетоны с различным содержанием исходных мономерных фрагментов.

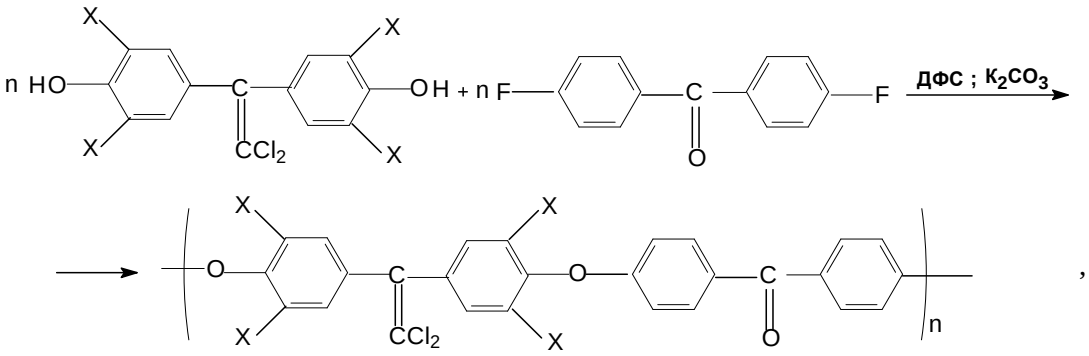
Согласно представленным уравнениям реакции, сомономерные единицы статистически распределены вдоль основной цепи. Однако свойства подобных систем, как известно, определяются среднемассовой долей повторяющихся единиц. Другими словами, изменяя соотношения исходных мономеров, можно варьировать свойства сополимеров в широких пределах.

Кроме того, известно, что степень кристалличности полиэфирэфиркетона на основе гидрохинона достигает около 48 %, тогда как полиэфиркетоны на 4,4´-диоксидифенипропана аморфны. Однако мономеры, дающие кристаллические гомополимеры, можно сополимеризовать и получить материалы с контролируемо заниженной степенью кристалличности.

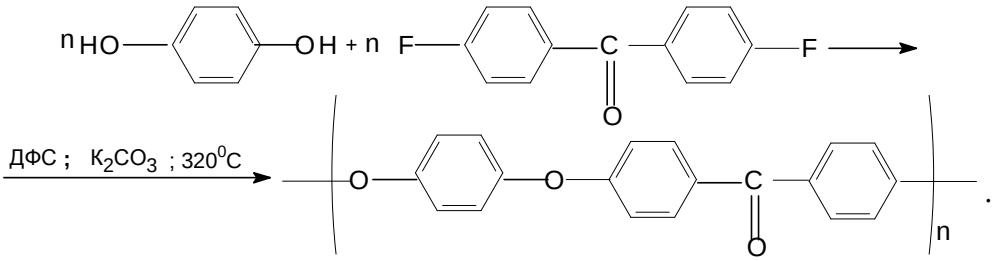
Для сравнения влияния соотношений гидрохиноновых фрагментов и фрагментов других бисфенолов, а также влияния условий синтеза на свойства полученных полимеров синтезированы и охарактеризованы также полиэфиркетоны на основе бисфенола А по схеме:



Полиариленэфиркетоны на основе 4,4'-дифтордифенилкетона, 1,1-дихлор-2,2-ди(4-оксифенил)этилена и 1,1-дихлор-2,2-ди(3,5-дибром-4-оксифенил)этилена получены по схеме:



а также полиариленэфиркетон на основе n-дигидроксибензола:



Следует отметить, что при получении ароматических полиэфиркетонов часто используются такие диполярные апротонные растворители, как N,N-диметилацетамид, N-метилпирролидон, диметилсульфоксид и т.п. В отличие от протонных, апротонные растворители в случае растворенных ионных соединений сольватируют в основном катионы, оставляя анионы относительно свободными. Это приводит к увеличению скорости процесса поликонденсации. Однако в случае получения сополиэфиркетона на основе n-дигидроксибензола и различных бисфенолов использование данных растворителей оказалось нецелесообразным.

Полученный продукт представляет собой смесь полимера, растворителя и побочных продуктов реакции. Выделение полимера из реакционной смеси подразумевает удаление из со-ПЭК реакционного растворителя, неорганических солей, остаточных мономеров и других соединений. В качестве органического дигалогенида применяли дифторбензофенон. Однако недостатком при применении дифтористых соединений является образование труднорастворимых фторидов щелочных или щелочноземельных металлов в качестве побочных продуктов реакции. Более того для поликонденсации в растворе должен применяться пригодный растворитель (в данном случае дифенилсульфон) в относительно больших количествах, в расчете на весь реакционный состав, чтобы удерживать образующийся полимер в растворе также при высоких молярных массах.

Чтобы отделить со-ПЭК от побочных продуктов и растворителя, применяли двухстадийный способ промывки. Поскольку побочные продукты и растворитель находятся не только вокруг полимера, но и в твердом полимере, в зависимости от температуры, гранулометрического состава мате-

риала, выгруженного из реактора, типа растворителя и т.д., они требуют очень много времени и больших количеств растворителя для промывки. После измельчения застывшей реакционной смеси на первой стадии промывки (экстракции), например, ацетоном, дифенилсульфон удаляли из реакционной смеси, а на второй стадии многократной промывкой дистиллированной водой вместе с водой вымывали солеподобные побочные продукты, как правило, KF или NaF. На первой стадии промывки в качестве органического растворителя также можно использовать метилэтилкетон, метилизобутилкетон, метанол, этанол, изопропанол, н-бутанол или изо-бутанол, 2-метоксиэтанол, 1,2-диметоксиэтан, тетрагидрофуран, этилацетат, бензол, толуол, ксилол, а также их смеси.

Свойства полиэфиркетонов определяются химическим составом, кристаллической структурой полимера, температурными режимами переработки и, прежде всего, соотношением эфирных (-O-) и карбонильных (C=O) групп. Изменение соотношения карбонильных и эфирных групп позволяет целенаправленно изменять их технологические и эксплуатационные характеристики. Соотношение исходных мономеров в сополиэфиркетонах эквимольное. Содержание основных групп в синтезированных полимерах и их соотношения приведены в таблице.

Таблица

Содержание основных групп в синтезированных полиэфиркетонах

ПЭК и со-ПЭК на основе:	**Содержание, %**				
	-O-	**C=O**	**$C(CH_3)_2$**	**$C=CCl_2$**	**Br**
ПЭК-Г	11,6	10,1	отсутствуют	отсутствуют	отсутствуют
Со-ПЭК-Д	9,4	8,2	6,2	отсутствуют	отсутствуют
Со-ПЭК-С-2	8,7	7,6	отсутствуют	12,9	отсутствуют
Со-ПЭК-ТБС-2	6,1	5,3	отсутствуют	9,0	30,3
ПЭК-Д	7,9	6,9	10,3	отсутствуют	отсутствуют
ПЭК-С-2	7,2	6,3	отсутствуют	21,2	отсутствуют
ПЭК-ТБС-2	4,2	3,7	отсутствуют	12,4	41,8

Строение полученных сополимеров также подтверждены методами элементного анализа и ИК-спектроскопии (рис. 1–3).

На спектрах сополиэфиров обнаружены характерные полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям: простым эфирным связям Ar-O-Ar в области 1270–1230 $см^{-1}$; C=O-группе 1705–1660 $см^{-1}$; изопропилиденовой группе ($-CH_3$) в области – 2960–2980 $см^{-1}$; связям $C_{аром}$-H в области ≈ 3030 $см^{-1}$; бензольного кольца в области 1600–1575, 1590–1575, 1525–1475, 1465–1440 $см^{-1}$; деформационным колебаниям связи $C_{аром}$-H в области 900–690 $см^{-1}$; дихлорэтиленовой группе $>C=CCl_2$ в области 980 $см^{-1}$, группе Ar–Br в области 600–500 $см^{-1}$; отсутствуют полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям гидроксильной группы в области 3600–3300 $см^{-1}$.

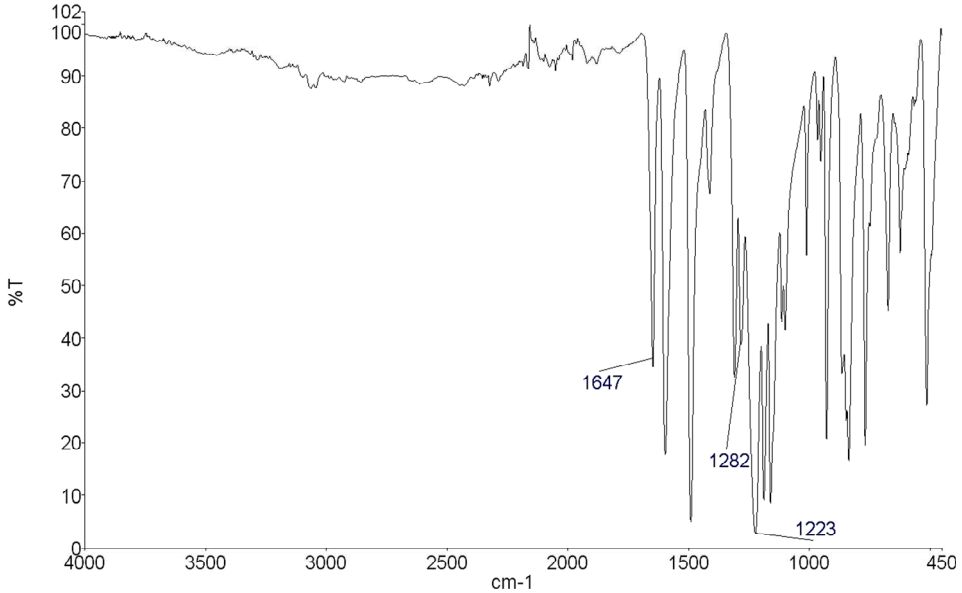


Рис. 1. ИК-спектр полиариленэфиркетона на основе n-дигидроксибензола (ПЭК-Г)

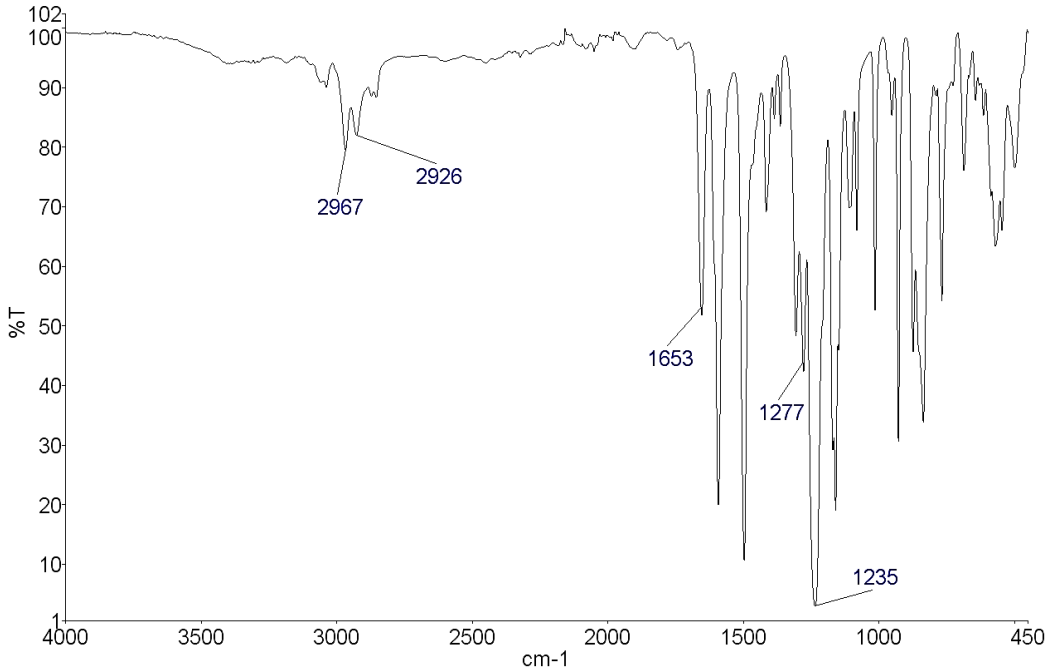


Рис. 2. ИК-спектр полиэфиркетона на основе 4,4′-дигидрокси-2,2-дифенилпропана (ПЭК-Д)

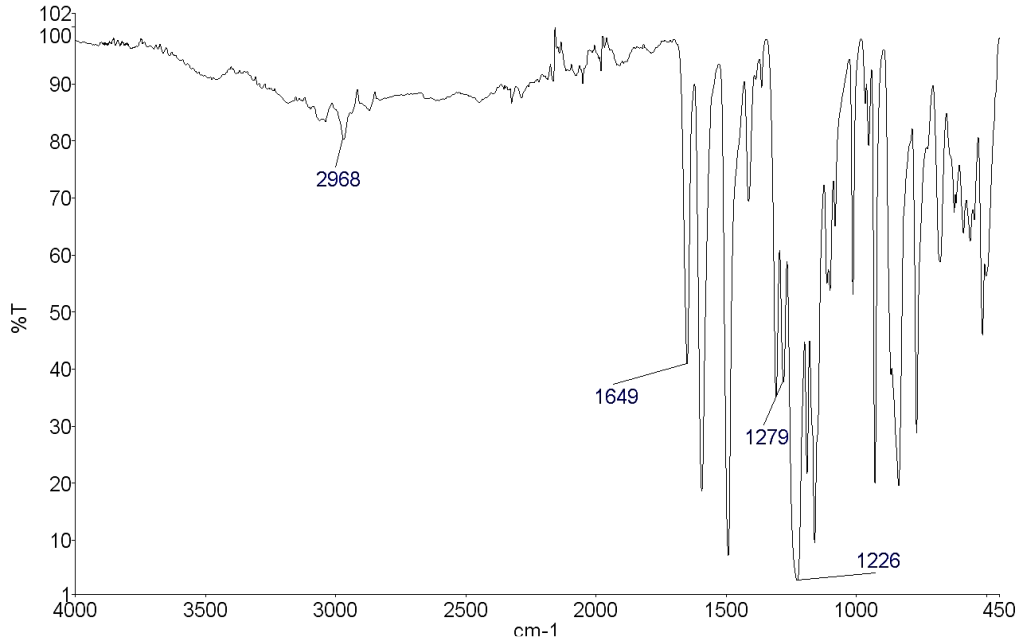


Рис. 3. ИК-спектр сополиэфиркетона на основе 4,4′-дигидрокси-2,2-дифенилпропана и n-дигидроксибензола (со-ПЭК-Д-50)

Интенсивности полос поглощения изменяются в зависимости от содержания (%) соответствующих групп в сополимерах.

Свидетельством образования сополимеров нужного строения на основе 4,4′-диоксидифенилпропана и гидрохинона служит тот факт, что по мере увеличения содержания 4,4′-диоксидифенилпропана полосы поглощения, соответствующие изопропилиденовой группе (симметричные валентные колебания CH_3-групп), в области – 2960–2980 $см^{-1}$ усиливаются.

Свидетельством образования сополимеров, а не смеси гомополимеров служат данные турбидиметрического титрования. ММР полимеров изучалось методом дробного осаждения, где в качестве растворителя использована дихлоруксусная кислота, осадителя – ацетон в случае использования 4,4′-дигидрокси-2,2-дифенилпропана и хлороформ и пропанол-2 в случае использования 1,1-дихлор-2,2-ди(4-оксифенил)этилена и 1,1-дихлор-2,2-ди(3,5-дибром-4-оксифенил)этилена.

На дифференциальных кривых титрования имеется только по одному максимуму (рис. 4). Кривые дифференциального распределения построены из интегральных путем графического дифференцирования.

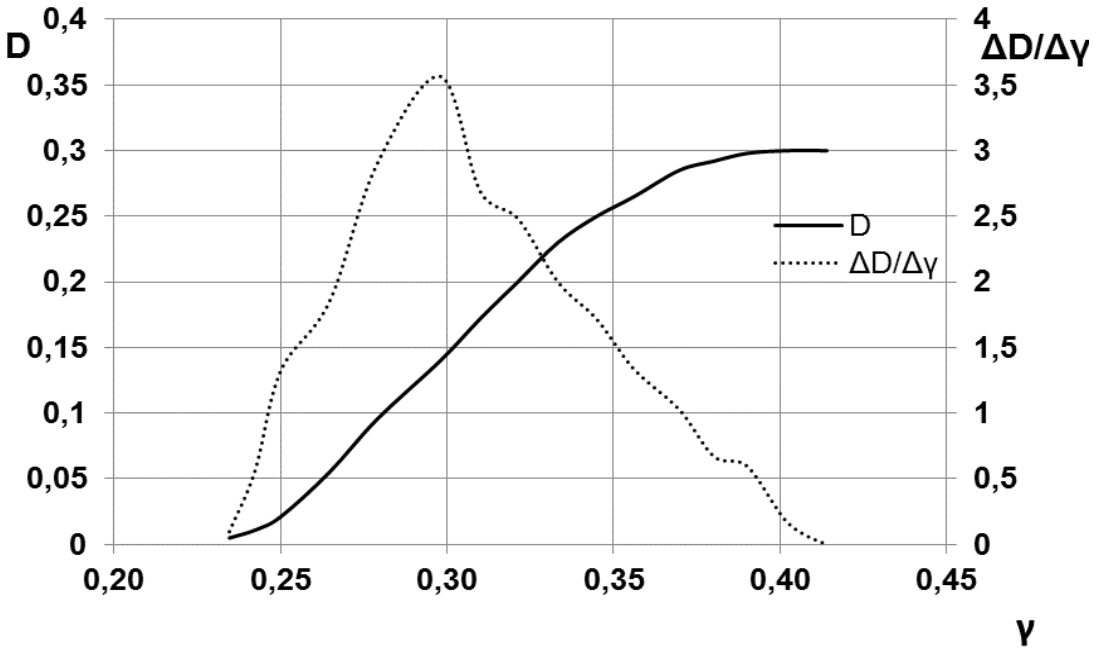


Рис. 4. Интегральная и дифференциальная кривые
турбидиметрического титрования со-ПЭК-Д-50

Дифференциальные кривые турбидиметрического титрования свидетельствуют о том, что полученные со-ПЭК характеризуются низкой полидисперсностью и различаются растворимостью в хлорированных органических растворителях.

Нахождение порога коагуляции для сополиэфиркетонов на основе ТБС-2 по сравнению с сополиэфиркетонами на основе мономера С-2 и 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропана в области меньших объемов осадителя свидетельствует об их лучшей растворимости в данных растворителях.

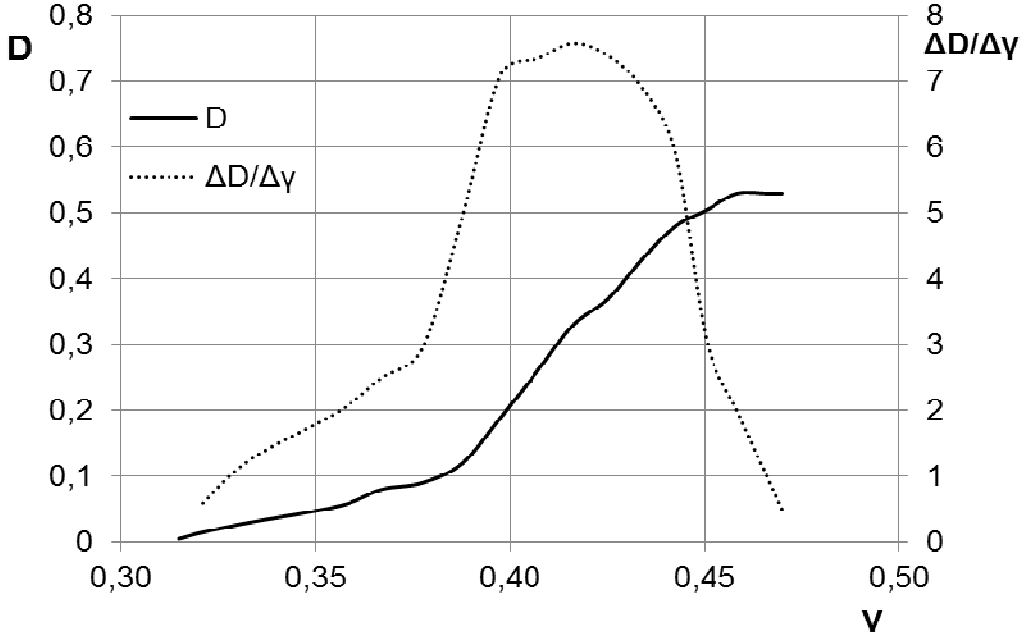


Рис. 5. Интегральная и дифференциальная кривые
турбидиметрического титрования со-ПЭК-С-2

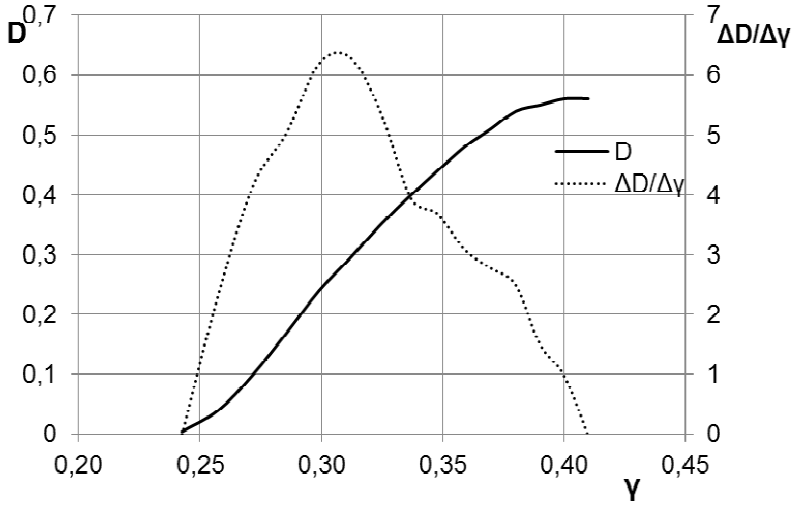


Рис. 6. Интегральная и дифференциальная кривые турбидиметрического титрования со-ПЭК-ТБС-2

Дополнительным доказательством образования статистических сополимеров, а не смеси является также наличие только одной температуры стеклования в данных системах. Причем, изменение температуры стеклования с изменением состава происходит не аддитивно (в смесях гомополимеров изменение свойств происходит более плавно).

Полученные ПЭК устойчивы во многих органических и неорганических растворителях. Растворимость и устойчивость полиэфиркетонов зависит от состава: увеличение доли остатков гидрохинона в полимерной цепи снижает растворимость и увеличивает стойкость к различным реагентам. В разбавленных растворах многих кислот и щелочей данные полимеры проявляют высокую стойкость. Однако концентрированные растворы азотной и серной кислот их разрушают.

Таким образом, в ходе работы синтезированы различные сополиэфиркетоны на основе гидрохинона и различных диоксисоединений: 4,4′-дигидрокси-2,2-дифенилпропана, 1,1-дихлор-2,2-ди(4-оксифенил)этилена и 1,1-дихлор-2,2-ди(3,5-дибром-4-оксифенил)этилена и различными методами охарактеризованы состав и строение полученных полимеров.

Библиография

1. Reimer W., Weidig R. PEEK ersetzt metall // Kunststoffe. 1996. V. 86, № 4.
2. High-temperature engineering polymers. Pt II. High-Tech // Mater. Alert. 1991. V. 8, № 12. P. 5–6.
3. Ramlow G. Hochleistungskunststoffe // Kunststoffe. 2001. V. 91, № 9. P. 257–258.
4. Shinyama K., Fujita S. Dielectric and thermal properties of irradiated polyetheretherketone IEEE Trans // Dielec. and Elec. Insul. 2001. V. 8, N 3. P. 538–542.
5. Хараев А.М., Бажева Р.Ч. Полиэфиркетоны: синтез, структура, свойства, применение (обзор) // Пластические массы. 2013. № 8. С. 13–19.
6. Ozden S., Kharayev A.M., Shaov A.Kh., Bazheva R.Ch. The synthesis of block copolyetheketones on 4,4´-dichlodiphenylketone, phenolphthaleine and bisphenol A and investigation of their properties // Journal of Applied Polymer Science. 2008. V. 107, N 4. P. 2459–2465.
7. Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Лукожев Р.В., Инаркиева З.И., Барокова Е.Б. Синтез и свойства полиариленэфиркетонов на основе некоторых производных хлораля // Пластические массы. 2014. № 5–6. С. 24–28.
8. Kharayev A.M., Mikitaev A.K., Bazheva R.C., Zaikov G.E. The synthesis and properties of unsaturated halogen-containing poly (arylene ether ketone)s // Monomers, Oligomers, Polymers, Composites and Nanocomposites Research Synthesis Properties and Applications. USA, 2009. C. 103–114.
9. Патент 2383559 РФ. Способ получения полиэфиркетонов / А.М. Хараев, Р.Ч. Бажева, А.К. Микитаев. Опубл.10.03.2010. Бюл. № 7.
10. Патент 2394847 РФ. Способ получения полиэфиркетонов / А.М. Хараев, Р.Ч. Бажева, А.К. Микитаев. Опубл. 20.07.2010. Бюл. № 20.
11. Хараев А.М., Керефова Л.Ю., Лукожев Р.В. Синтез и свойства ненасыщенных полиэфиркетонов блочного строения // Пластические массы. 2012. № 12. С. 38–42.
12. Патент 2493178 РФ. Ненасыщенные блок-сополиэфиркетоны / А.М. Хараев, Р.Ч. Бажева, М.Б. Бегиева. Опубл. 20.09.13. Бюл. № 26.

УДК 547.717

АДГЕЗИВЫ ДЛЯ ЗАЛИВОЧНЫХ КОМПАУНДОВ НА ОСНОВЕ ГЕКСАХЛОРЭТАНА

Балаева С.М.

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

sm_balaeva@mail.ru

В статье представлены сведения о синтезе эпоксидных олигомеров на основе гексахлорэтана и дифенолов. Приведены результаты исследования адгезионной прочности эпоксидных полимеров. Синтезированные галогенсодержащие эпоксидные олигомеры обладали низкой вязкостью, достаточной огнестойкостью, и на их основе получены новые заливочные компаунды с хорошей адгезией.

Ключевые слова: эпоксидные олигомеры, заливочные компаунды, адгезивы.

ADHESIVE FOR POTTING COMPOUNDS OF HEXACHLOROETHANE

Balaeva S.M.

Kabardino-Balkarian State University

The article presents information on the synthesis of amoxilgeneric on the basis of hexachloroethane and diphenols. The results of studies on adhesion strength of epoxy polymers. Synthesized halogenated epoxy oligomers have a low viscosity sufficient fire resistance and on their basis it is possible to get a new sealing compounds with good adhesion.

Keywords: epoxy resins, potting compounds, adhesives.

Эпоксидные полимеры широко применяются в самых различных областях производств, таких как: производство лаков, красок, клеев, электроизоляционных материалов, так как отличаются рядом положительных свойств.

Эпоксидные полимеры и компаунды широко используются в радиотехнике, электронике, машиностроении, а также в строительстве.

Нами синтезированы галогенсодержащие эпоксидные олигомеры с низкой вязкостью. На основе полученных эпоксидных олигомеров возможно получение новых огнестойких адгезивов.

Решая важную проблему утилизации отходов химических производств, нами в качестве одного из реагентов выбран гексахлорэтан (ГХЭ) (побочный продукт производства четыреххлористого углерода).

Реакцию получения эпоксидных олигомеров можно представить тремя стадиями.

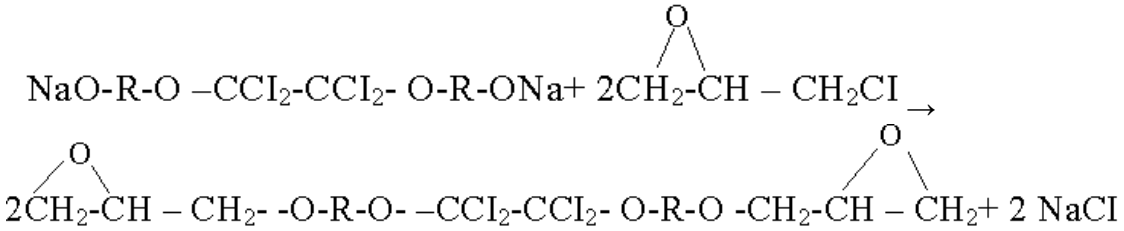
На первой стадии дифенолы переводили в дифенолят согласно схеме:

$HO\text{-}R\text{-}OH + 2\ Na\ OH \rightarrow NaO\text{-}R\text{-}ONa + 2\ H_2O$.

На второй стадии протекает реакция взаимодействия дифенолята с гексахлорэтаном с образованием форконденсата с концевыми фенолятными группами:

$NaO\text{-}R\text{-}ONa + Cl_3C\text{-}CCl_3 \rightarrow NaO\text{-}R\text{-}O\ \text{–}CCl_2\text{-}CCl_2\text{-}\ O\text{-}R\text{-}ONa + 2\ NaCl$.

На третьей стадии осуществляется эпоксидирование форконденсата эпихлоргидрином:



В качестве дифенолов применяли 2,2-ди-(4-оксифенил)пропан (ДФП); 2,2-ди-(4-оксифенил)сульфон (ДОДСФ); 1,3-диоксибензол (РЗЦ); 1,4-диоксибензол (ГХ).

Полученные олигомеры хорошо растворимы в толуоле, ацетоне, хлорбензоле. Ниже представлены значения приведенной вязкости и выход полученных олигомеров.

Олигомер на основе	η, Дл/г	Выход, %
ДФП + ГХЭ	0,38	92
ДОДФС + ГХЭ	0,32	93
РЗЦ+ ГХЭ	0,41	92
ГХ+ГХЭ	0,44	94

Нами исследована адгезионная прочность синтезированных галогенсодержащих олигомеров.

В табл. 1 приведены значения разрушающего напряжения эпоксидных полимеров, измеренные методом сдвига после склеивания стальных и алюминиевых пластин олигомерами, отвержденными различными отвердителями. Как видно из табл. 1, адгезионная прочность на стальных пластинках выше, чем на алюминиевых пластинах, что согласуется с известными литературными данными [1]. Атомный объем железа как основного компонента стали меньше, чем алюминия, и чем меньше атомный объем, тем выше прочность связи металла полимером. Максимальной адгезией эпоксидные полимеры обладали, как правило, к никелю, стали, железу и минимальным – к олову и свинцу [2, 3].

Таблица 1

Адгезионная прочность хлорсодержащих эпоксидных полимеров

ЭПС на основе	Адгезия, МПа	Отвердители			
		ДАДФМ	ДЭТА	ДАДФС	ИМТГФА
ДФП + ГХЭ	Разр.	15,3 14,7	13,8 12,4	12,6 11,6	14,5 14,4
ДОДФС+ ГХЭ		12,4 12	11,5 10,9	11,0 10,7	11,9 11,2
РЗЦ + ГХЭ	Разр.	16,8 15,8	15,4 14,7	13,7 12,4	12,5 11,3
ГХ + ГХЭ		15,8 14,5	15,0 13,8	12,4 12,0	12,7 12,4
ЭД-16		15,9 14,7	–	–	–

Примечания: сверху – адгезионная прочность, полученная на стальных пластинках; снизу – на алюминиевых пластинах; ДАДФМ – диаминодифенилметан; ДЭТА – диэтилентриамин; ДАДФС диаминодифенилсульфон; ИМТГФА – изометилтетрагидрофталевый ангидрид

В результате исследований установлено, что разрушающее напряжение при сдвиге уменьшается в ряду РЗЦ + ГХЭ > ГХ+ ГХЭ > ДФП+ ГХЭ > ДОДФС+ГХЭ, т.е. адгезионная прочность растет с уменьшением молекулярной массы. Это можно объяснить тем, что с увеличением молекулярной массы уменьшается эпоксидное число, что приводит к уменьшению адгезионной прочности.

Более высокая адгезионная прочность эпоксидных олигомеров с меньшей молекулярной массой может быть частично объяснена реологическими свойствами жидких смол, которые характеризуются более низкой молекулярной массой.

Если разрушающее напряжение для эпоксидного полимера на основе резорцина (жидкий олигомер) составляет 16,8 МПа, то для эпоксидного полимера на основе диоксифенилсульфона (порошкообразный олигомер) оно равно 12,4 МПа, что можно объяснить большей текучестью первого олигомера.

Экспериментально установлено, что эпоксидные полимеры, полученные с использованием отвердителя, обладают более высокой адгезионной прочностью по сравнению с другими. Это, вероятно, связано с наличием CH_2-групп между двумя ароматическими кольцами в ДАДФМ, которые придают некоторую дополнительную гибкость макромолекуле.

Оценку адгезионных свойств также проводили методом нанесения надрезов на стальных пластинках.

Результаты исследования приведены в табл. 2.

Таблица 2

Адгезионные свойства эпоксидных полимеров, определенные методом надреза

Эпоксидный олигомер	Отвердители			
	ДАДФМ	ДЭТА	ДАДФС	ИМТГФА
	Баллы	Баллы	Баллы	Баллы
ДФП+ ГХЭ	1–2	1	2	1
ДОДФС+ ГХЭ	2	1–2	1–2	2
РЗЦ+ ГХЭ	2	1	1	1–2
ГХ+ГХЭ	2	1	1	1–2

Содержание в молекуле эпоксидного полимера полярных атомов хлора, вероятно, также способствует увеличению межмолекулярных сил воздействия на границе металл – полимер.

По результатам исследований можно сделать вывод, что адгезионная прочность носит адгезионно-когезионный характер. Полученные олигомеры обладают хорошими адгезионными показателями и могут быть использованы в качестве термо- и огнестойких адгезионных материалов.

Библиография

1. Лигидов М.Х., Козлов Г.В., Беев А.А. Гомогенная и негомогенная кинетика отверждения галогенсодержащих эпоксиполимеров // Изв. вузов. Сер. Химия и технология. 2001. Т. 44, № 3. С. 27–30.
2. Берлин А.А., Васин В.Е. Основы адгезии полимеров. М.: Химия, 1969. 217 с.
3. Gordon I.L. Adhesion and adhesives. Marcel: Dekker, 1967. 269 p.

УДК 547.717

ЭПОКСИДНЫЕ ОЛИГОМЕРЫ И УСЛОВИЯ ИХ ОТВЕРЖДЕНИЯ

Балаева С.М., Беева Д.А.*

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

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

В статье представлены сведения о синтезе эпоксиолигомеров на основе гексахлорэтана и дифенолов. Приведены условия синтеза и исследования отверждения эпоксидных олигомеров. Синтезированные хлорсодержащие эпоксидные олигомеры обладали низкой вязкостью, достаточной огнестойкостью, и на их основе получены новые заливочные компаунды с хорошей адгезией.

Ключевые слова: эпоксидные смолы, отверждение, низковязкие, хлорсодержащие.

EPOXY THE OLIGOMERS AND THEIR CURED

Balaeva S.M., Beeva D.A.

Kabardino-Balkarian State University

The article presents information on the synthesis of amoxilgeneric on the basis of hexachloroethane and diphenols. The above the synthesis conditions and the study conditions curing of epoxy oligomers. Synthesized chlorepoxy oligomers have a low viscosity sufficient fire resistance and on that basis got a new sealing compounds with good adhesion .

Keywords: epoxy resin, curing, low viscosity, chlorine.

Эпоксидные смолы и полимеры на их основе широко применяются во многих отраслях техники, но более широкому их применению препятствуют сравнительно низкие показатели термической стойкости и огнестойкости.

Температурный режим разложения эпоксидных полимеров начинается со 150 °С, а при 400 °С они могут воспламеняться, а также широкому использованию эпоксидных полимеров препятствует их высокая вязкость [1].

Применение полимеров с неудовлетворительными технологическими показателями, в частности высокой вязкостью и низкой огнестойкостью и теплостойкостью, ограничивает их применение в промышленности.

В связи с важностью проблемы создания для различных отраслей промышленности и техники огне- и термостойких полимеров в сочетании с хорошими технологическими показателями в настоящее время актуален синтез огнестойких эпоксидных олигомеров с низкой вязкостью.

Существующую проблему нам представлялось возможным решить синтезом эпоксидных олигомеров на основе гексахлорэтана.

Нами синтезированы и подобраны режимы отверждения олигомеров и композиций на их основе.

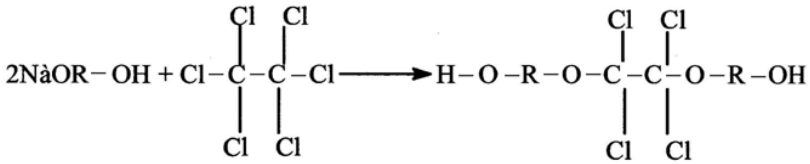
Полученные эпоксидные полимеры и композиции обладали высокой термо-, огне- и химической стойкостью, а также хорошими диэлектрическим показателями.

Синтезированные хлорсодержащие олигомеры представляют интерес в качестве заливочных материалов для различных отраслей промышленности.

Для синтеза хлорсодержащих олигомеров использованы 2,2-ди-(4-оксифенил)пропан (ДФП), 2,2-ди-(4-оксифенил)сульфон (ДОДФС), 1,3-диоксибензол (РЗЦ), 1,4-диоксибензол (ГХН) и гексахлорэтан (ГХЭ).

Схему синтеза олигомеров можно представить двумя стадиями:

$$HO-R-OH + NaOH \rightarrow NaO-R-OH + H_2O$$



Все олигомеры синтезированы в среде апротонного диполярного растворителя – диметилсульфоксида [2].

Дальнейшее эпоксидирование олигомеров с избытком эпихлоргидрина (ЭХГ) приводило к образованию эпоксидных олигомеров. В табл. 1 приведены оптимальные условия синтеза хлорсодержащих олигомеров из форконденсатов и эпихлоргидрина.

Таблица 1

Оптимальные условия синтеза эпоксидных олигомеров

Конденсат	Температура, К	Время синтеза, -10^{3}, с
ДФП + ГХЭ	348	3,0
ДОДФС + ГХЭ	368	3,6
РЗЦ+ ГХЭ	348	2,4
ГХН+ ГХЭ	343	2,4

Строение синтезированных эпоксидных олигомеров установлено функциональными и элементными анализами, а также исследованиями ЯМР- спектроскопией.

Известно, что эпоксидные олигомеры в подавляющем большинстве случаев приобретают технически важные свойства лишь в результате превращения их в сетчатые структуры.

Исследование процесса отверждения проводили методом ИК-спектроскопии.

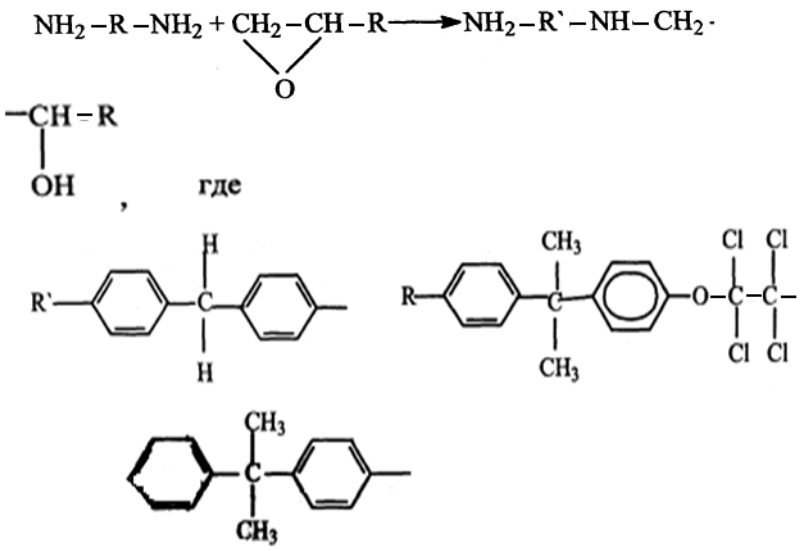
Для количественного определения конверсии эпоксидных групп в качестве аналитической использовали полосу валентных колебаний, соответствующую эпоксидной группе, равную 920 $см^{-1}$.

Чтобы результаты измерения не зависели от толщины слоя полимера, применяли метод внутреннего стандарта. За меру содержания эпоксидных групп использовали не оптическую плотность аналитической полосы поглощения D при 920 $см^{-1}$, а ее отношение к оптической плотности стандарта, т.е. $D_{920}/D_{ст.}$ в качестве стандарта использовали полосы поглощения ароматических ядер 1510 $м^{-1}$, так как концентрация их не изменялась в процессе отверждения [3].

Исследования отверждения проводили на олигомерах ДФП+ГХЭ, в качестве отвердителя использовали диаминодифенилметан (ДАДФМ). Оптические плотности анализируемой полосы и полос поглощения стандарта определяли методом базовой линии. Содержание эпоксидных групп определяли в процентах по отношению к исходному веществу.

Контроль над процессом отверждения проводили при температурах: 295К, 333К, 363К, 373К, 393К, 513К.

После смешивания олигомера с диаминами и термообработки установлено снижение интенсивности полос поглощения в области 920 $см^{-1}$ за счет протекания реакции, которую можно представить следующей схемой:



На рис. 1 приведены кривые конверсии эпоксидных групп (ЭПЧ) эпоксидного олигомера 2ДФП+ГХЭ от времени отверждения. Быстрый спад этих кривых на начальном участке свидетельствует о благоприятных условиях для процесса отверждения.

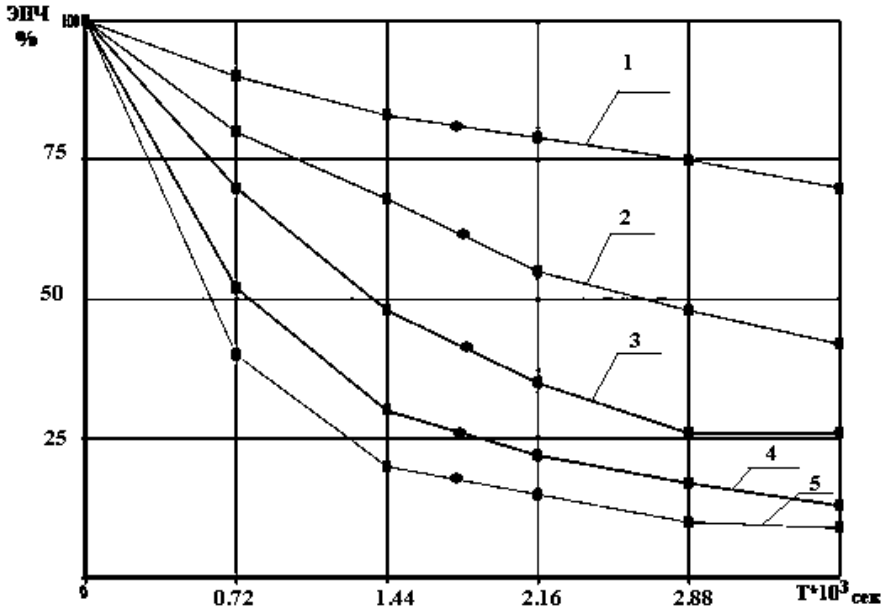


Рис. 1. Кривые конверсии эпоксидных групп олигомера на основе 2ДФП+ГХЭ.
Отвердитель – ДАДФМ при различных температурах:
1 – 333 К, 2 – 353 К, 3 – 373 К, 4 – 393 К, 5 – 513 К

По мере роста поперечных сшивок система становится все более вязкой, подвижность эпоксидных групп в макромолекуле снижается. По-видимому, этим процессом объясняется загиб на кривых конверсии эпоксидных групп. Как и следовало ожидать, чем выше температура отверждения, тем больше глубина превращения эпоксидных групп и выхода сшитого продукта.

Исследование отверждения хлорсодержащих эпоксидных олигомеров показало, что они активнее в реакции полимеризации с диамином по сравнению с промышленным эпоксидным олигомером ЭД-20 (табл. 2).

Таблица 2

Зависимость времени начала гелеобразования эпоксидных олигомеров от температуры

№ п/п	Температура отверждения	Время начала гелеобразования, с	
		Олигомер 2ДФП+ГХЭ	Олигомер ЭД-20 [4]
1	295	5,04	6,06
2	333	1,44	2,10
3	353	0,36	0,54
4	373	0,3	0,4
5	393	0,18	0,36
6	513	0,12	0,3
7	533	0,024	0,03

На рис. 2 приведены кривые зависимости сшитого продукта 2ДФП+ГХЭ (ДАДФМ) от продолжительности отверждения.

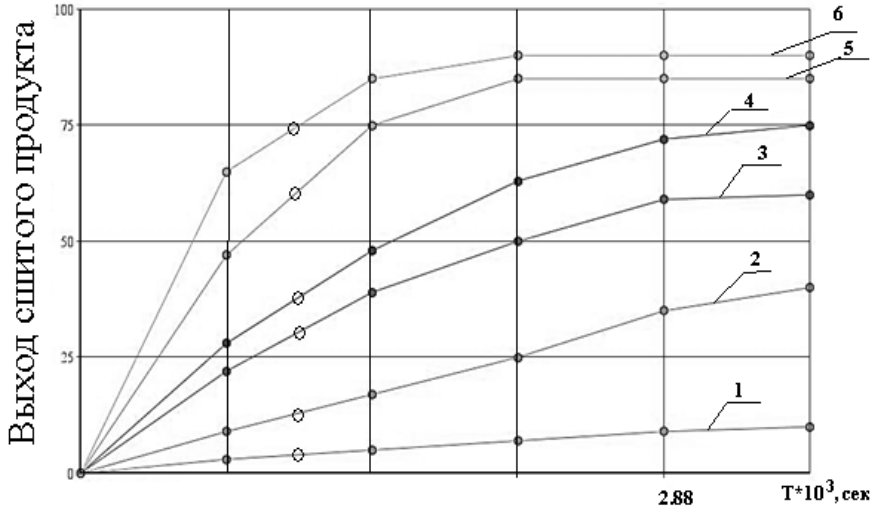
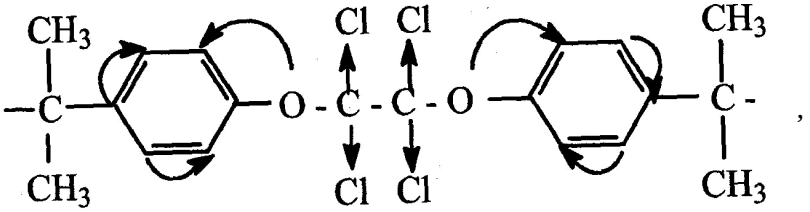


Рис. 2. Кривые зависимости выхода сшитого продукта 2ДФП+ГХЭ (ДАДФМ) от продолжительности отверждения: 1 – 295 К, 2 – 333 К, 3 – 353 К, 4 – 373 К, 5 – 393 К

Контроль за процессом отверждения осуществлялся и по ИК- спектроскопии отвержденного и неотвержденного продукта. Можно заметить, что после отверждения происходит расширение полосы поглощения гидроксильных групп, что связано с образованием гидроксильных групп в реакциях эпоксидных групп с аминогруппами отвердителя.

Как уже отмечалось выше, хлорсодержащий эпоксидный олигомер является более активным в реакции между олигомером и диамином по сравнению с ЭД-20. Вероятно, большую активность хлорсодержащего олигомера можно связать с наличием полярных атомов хлора, влияние которых в молекуле олигомера можно представить согласно схеме:



,

что и приводит к активации эпоксидных групп в реакции с аминами.

Из экспериментальных данных установлено, что оптимальная температура отверждения хлорсодержащего олигомера 2ДФП+ГХЭ является температура 393К, время отверждения 1,44-10 сек.

Таким образом, исследования термического отверждения хлорсодержащего полимера показали, что степень отверждения определяется природой исходного олигомера, продолжительностью и температурой! Наличие электронно-донорных заместителей значительно повышает активность эпоксидных групп. Дальнейшие исследования отвержденных продуктов показали, что эпоксидные полимеры обладают повышенной огне- и химической стойкостью, термической и теплостойкостью. На их основе получены компаунды для герметизации полупроводниковых приборов.

Библиография

1. Пат. ПНР № 45849. Способ отверждения эпоксидных смол. РЖХИМ. 1973. Т. 9. С. 142.
2. Беев А.А., Микитаев А.К., Гемуева С.М. Хлорсодержащие диэпоксиды для получения эпоксидных полимеров // Авт. свид. №130795 МКИ С07ДЗ 03/28.
3. Ордеян И.Б. Модификации эпоксидной смолы ЭД-20, отвержденной смесью ароматических аминов, комплексами солей некоторых металлов и триэтиламином // Промышленность Армении. 1978. № 5. С. 45.

УДК 547. 551. 1

НОВЫЕ МОНОМЕРНЫЕ ВЕЩЕСТВА – БЕНЗИЛИДЕНФЕНИЛЕНДИАМИНЫ ДЛЯ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

[1]Борукаев Т.А.[*], [1]Отарова Р.М.,[2]Орлов А.В., [2]Киселева С.Г., [2]Карпачева Г.П., [1]Маламатов А.Х.

[1]Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова
[2]Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

[*]boruk-chemical@mail.ru

Синтезированы новые бензилиденфенилендиамины на основе м-, о-фенилендиамина и различных ароматических альдегидов. Обнаружено, что полученные соединения в твердом состоянии обладают люминесцентными свойствами. Показано, что бензилиденфенилендиамины способны к окислительной полимеризации, в результате которой получаются растворимые и плавкие полисопряженные полимеры с невысокими молекулярными характеристиками.

Ключевые слова: азометиновые соединения, *м-*, *о-*фенилендиамин, ароматические альдегиды, люминесценция, окислительная полимеризация.

NEW MONOMER SUBSTANCES – BENZYLIDENPHENYLENEDIAMINES FOR OXIDATIVE POLYMERIZATION

[1]Borukayev T.A., [1]Otarova R.M., [2]Orlov A.V., [2]Kiseleva S.G., [2]Karpacheva G.P., [1]Malamatov A.H.

[1]Kabardino-Balkarian State University
[2]A.V. Topchieva Petrochemical Synthesis Institute

Synthesized new benzylidenphenylendiamines on the basis m-, o-phenylenediamine and various aromatic aldehydes. Discovered that the compounds obtained in the solid state have luminescence properties. It is shown that benzylidenphenylendiaminescapable of oxidative polymerization, as a result of which obtained soluble and fusible polyisoprenepolymers of low molecular characteristics.

Keywords: azomethine compounds, *m-*, *o-*phenylendiamine, aromatic aldehydes, luminescence, oxidative polymerization.

Около 150 лет прошло с тех пор, как был открыт класс органических соединений – оснований Шиффа, иначе называемых азометинами, аниламинами или иминами [1]. Независимо от давности открытия интерес к этим соединениям с каждым годом только возрастает. Это объясняется тем, что азометины в последние годы приобрели как большое научное, так и практическое значение.

Наиболее эффективным методом синтеза азометиновых соединений является конденсация альдегидов или кетонов с первичными аминами. При этом если вместо аминов и альдегидов использовать диамины и диальдегиды, например, п-фенилендиамин и терефталевый диальдегид, то можно получить полиазометины.

Эффективность образования азометиновых соединений определяется реакционноспособностью функциональных групп исходных реагентов, т.е. основностью аминогрупп (нуклеофильностью) в аминах и активностью альдегидной группы. При достаточно высокой активности обоих компонентов реакция образования азометинов протекает легко в одном из органических растворителей, в нейтральной или даже слабощелочной среде [2].

Азометиновые соединения относятся к азотсодержащим аналогам соединений с арилэтиленовыми группами – люминофорам с экзоциклической C=N-связью. Эффективные люминофоры этого ряда содержат внутримолекулярные водородные связи, придающие молекулам более жесткую и плоскую структуру [3].

Применение азометиновых соединений в промышленном масштабе впервые было осуществлено для синтеза красителей, используемых в текстильной промышленности для крашения тканей. Некоторые азометиновые соединения являются одним из видов так называемых циаминовых красителей, которые также обладают сенсибилизирующей способностью [1]. Кроме того, достаточно перспективными и многообещающими областями применения подобных соединений является антиста-

тическая защита и защита от коррозии, защита от электростатического разряда, особенно электронных устройств [4].

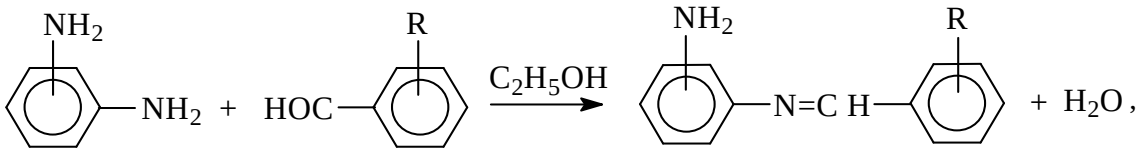
Азометины имеют широкий спектр биологической активности: они проявляют эстрогенные, противораковые, бактерицидные свойства, в том числе против возбудителей тифа, холеры и т.д.

Некоторые азометиновые соединения обладают свойствами жидких кристаллов, которые находят широкое применение в технике (в температурных датчиках, индикаторных устройствах, модуляторах света и др.) [1].

Значение и перспективность применения азометиновых соединений в различных областях науки и техники демонстрирует, что потенциал этого класса соединений далеко не исчерпан. Поэтому поиск новых структур азометиновых соединений, обладающих специальными свойствами, представляется весьма перспективным и актуальным.

Настоящая работа посвящена синтезу новых азометиновых соединений – бензилиденфенилендиаминов, обладающих интенсивной люминесценцией в широком интервале длин волн, содержащих активные реакционноспособные центры, в результате окислительной полимеризации которых получаются полисопряженные полимеры.

Новые бензилиденфенилендиамины получали конденсацией диаминов (*м*-ФДА, *о*-ФДА) с различными ароматическими альдегидами (бензальдегид, *м*-, *о*-нитробензальдегид, *п*-диэтиламинобензальдегид, *о*-, *п*-гидроксибензальдегид) в среде этилового спирта при температуре 20–40 °С в течение 2–5 часов при мольном соотношении диаминов и альдегидов 1,5:1 соответственно по следующей схеме:



где R= H; *м*-NO_2; *о*-NO_2; *п*-$N(C_2H_5)_2$; *п*-OH; *о*-OH.

Необходимо отметить, что в зависимости от типа и агрегатного состояния альдегидов в реакционную среду их добавляли по-разному. Так, если альдегид при комнатной температуре находится в жидком состоянии, то его добавляли в реакционную среду по каплям; если же альдегид – твердое вещество, то его необходимо растворить в 1/3 части спирта и только потом добавлять в реакционную среду по каплям [5].

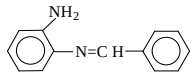
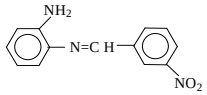
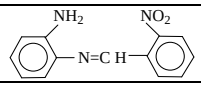
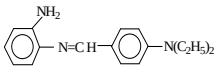
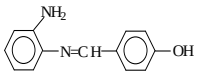
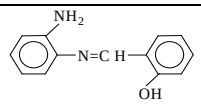
Полученные бензилиденфенилендиамины представляли собой порошки от желтого до оранжевого цвета, растворимые в органических (дихлорэтан, ацетон, хлороформ, диметилацетамид) растворителях. Выход бензилиденфенилендиаминов – количественный. Строение полученных бензилиденфенилендиаминов подтверждали с помощью элементного анализа и спектральными методами (ИКС- и ПМР-спектроскопия) (таблица).

Как было отмечено выше, азометиновые соединения обладают люминесцентными свойствами. В связи с этим представляет интерес исследование люминесцентных свойств полученных бензилиденфенилендиаминов. Исследования показали, что при облучении полученных соединений УФ-светом с длиной волны 300–330 нм, большинство синтезированных азометиновых соединений – бензилиденфенилендиамины обладают значительными люминесцентными свойствами (табл.). Это обусловлено наличием в данных соединениях азометиновой группы. При этом интенсивность свечения и длина волны люминесценции зависят от строения исходного альдегида, используемого при синтезе бензилиденфенилендиаминов, т.е. от строения боковых групп в бензальдегиде, которые участвуют в системе сопряжения всей молекулы бензилиденфенилендиамина.

Следует отметить, что полученные бензилиденфенилендиамины содержат свободную аминогруппу, по отношению к которой пара-положение свободна. Это позволяет использовать полученные бензилиденфенилендиамины в качестве мономерных веществ в полимеризационных процессах.

Таблица

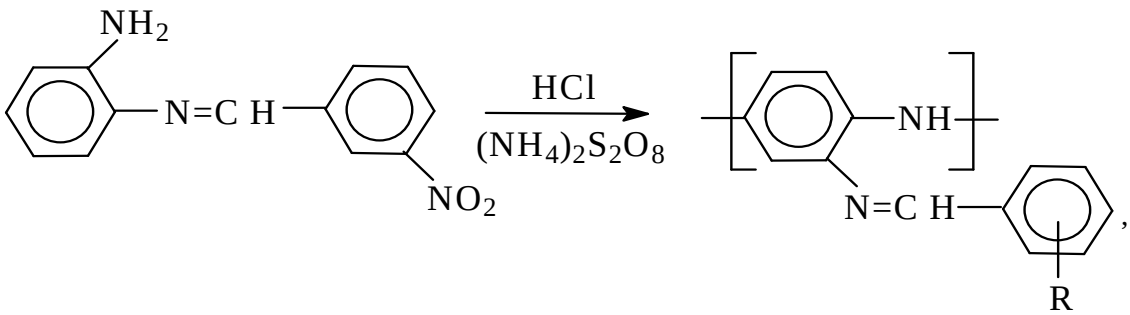
Некоторые характеристики азометинов

№	Формула соединения	Элементный состав, %			Хим.сдвиги ^{1}H-ЯМР-спектров, м.д.						ИК, KBr, $\nu_{(-C=N-)}$, см$^{-1}$	λ возб., нм	λ люмин., нм	$T_{пл}$, °C
		C	H	N	-CH=N-	Ar	$-NH_2$	-OH	$-CH_2$	$-CH_3$				
1		79,63	6,04	15,01	8,4	6,5-8,0	3,5	–	–	–	1617	342	530	82±2
2		64,69	4,76	16,94	8,4	6,5-8,0	3,6	–	–	–	1616	343	735	91±2
3		64,69	4,76	16,94	8,5	6,6-8,0	3,5	–	–	–	1608	342	385	60±2
4		76,48	7,79	16,01	8,4	6,5-7,8	3,5	–	1,5	2,1	1605	343	412	108±2
5		73,47	5,63	13,86	8,5	6,6-8,0	3,6	5,5	–	–	1616	–	не свет-ся	185±2
6		73,47	5,63	13,86	8,4	6,5-8,0	3,5	5,5	–	–	1615	342	582	105±2

В последние годы наблюдается возрастающий интерес к полимерам с системой сопряженных двойных связей, получаемых по реакции окислительной полимеризации различных ароматических и гетероциклических соединений и созданию электропроводящих материалов на их основе, а также исследованию процессов, приводящих к их получению. Из большого числа полисопряженных систем значительный интерес представляют полианилин (ПАНИ) и его производные материалы, которые перспективны для применения в молекулярной электронике, биоаналитических системах, а также для предания коррозионной стойкости металлам.

Однако несмотря на значительные перспективы применения ароматических полисопряженных аминов, реальная возможность полномасштабного использования полианилинов ограничивается их низкой растворимостью и отсутствием четких температурных переходов. Кроме того, недостаточная изученность механизма и кинетики процессов окислительной полимеризации подобных соединений ограничивает возможности процессов синтеза и регулирования свойств полимеров на их основе [6]. Решением данной проблемы может быть использование синтезированных азометинов для получения полисопряженных полимеров, лишенных указанных выше недостатков.

Синтез новых полибензилиденфенилендиаминов – производных бензилиденфенилендиаминов на основе *м*-, *о*-фенилендиамина и различных альдегидов, проводили путем окислительной полимеризации данных соединений в солянокислом водном растворе при использовании персульфата аммония в качестве окислителя с учетом гетерогенного течения процесса:



где R= H; *м*-NO_2; *о*-NO_2; *п*-$N(C_2H_5)_2$; *п*-OH; *о*-OH.

Промытый и высушенный бензилиденфенилендиамин в количестве 0,0047 моль растворяли в 47 мл 0,1М HCl. Персульфат аммония, квалифицированный «ЧДА», в количестве 0,0058 моль так же растворяли в 47 мл дистиллированной воды. Приготовленные растворы термостатировали в течение 30 мин и затем смешивали. За ходом реакции следили, измеряя pH реакционной среды (иономер универсальный ЭВ-74) через каждые 5 мин до достижения постоянного значения pH.

Полученные полимеры представляли собой бежевые или коричневые порошки. Затем осадок отфильтровывали, промывали 10 %-м аммиачным раствором, дистиллированной водой и сушили при температуре 40 ^{o}C в вакууме. Полученные полимеры растворялись в диметилформамиде, N-метилпирролидоне, диметилсулфоксиде. Приведенная вязкость полимеров колеблется в интервале 0,4–0,6 дл/г.

Строение полученных полимеров подтверждали с помощью ИК спектроскопии, где были обнаружены полосы: 1670–1650 см$^{-1}$ –N=N- связи, сопряженной с -C=C- бензольного кольца; 1680–1720 см$^{-1}$ – азометиновой группы -C=N-.

Для предварительного определения механизма окислительной полимеризации бензилиденфенилендиаминов нами была получена зависимость pH от времени при синтезе полибензилиденфенилендиамина на основе 2-амино, 3'-нитродифенилазометина, которая повторяет аналогичную зависимость для полианилина (рисунок). Сравнение зависимостей позволило предположить, что механизм окислительной полимеризации бензилиденфенилендиаминов тоже протекает через несколько стадий. Первой стадией окислительной полимеризации 2-амино,3'-нитродифенилазометина является прямой одноэлектронный перенос с молекулы мономера на персульфат-ион с образованием катион-радикалов, являющихся активными центрами. Кинетическое уравнение, описывающее скорость прямого одноэлектронного переноса как элементарного акта, можно представить следующим образом:

$$W_i = -d[Bfd]/dt = k_i[Bfd][Ox],$$

где W_i – скорость прямого одноэлектронного переноса; k_i – константа скорости прямого одноэлектронного переноса; [Bfd] – текущая концентрация бензилиденфенилендиамина; [Ox] – текущая концентрация окислителя.

Образующиеся на первой стадии катион-радикалы способны к быстрой рекомбинации с выделением протонов в реакционную систему. Следовательно, окислительная полимеризация бензилиденфенилендиаминов включает медленную (одноэлектронный перенос) и быструю (рекомбинация катион-радикалов) стадии.

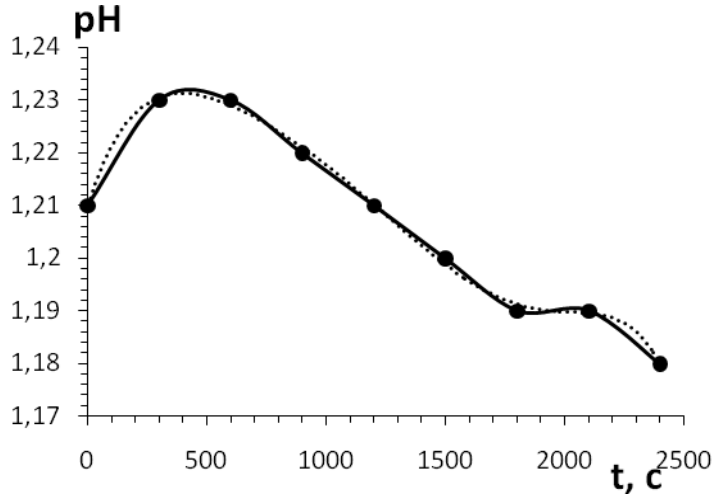


Рисунок. Экспериментальная зависимость pH реакционной среды от времени при температуре 20 ^{o}C

В дальнейшем планируется проверка соответствия предполагаемого кинетического уравнения экспериментальным зависимостям pH реакционной среды от времени. Для этого будут проведены реакции полимеризации полученных бензилиденфенилендиаминов при разных температурах, найдены константы скорости полимеризаций и рассчитаны энергии активации скорости полимеризации мономеров.

Таким образом, на основе ароматических диаминов и бензальдегидов получены новые люминесцентные бензилиденфенилендиамины, которые аналогично анилину способны к окислительной полимеризации с получением полисопряженных полимеров.

Библиография

1. Новаков И.А., Новопольцева О.М. Азометины: направления практического использования в химической промышленности и медицине // Химия и технология элементорганических мономеров и полимерных материалов. 2003. С. 3–28.

2. Патент RU2455291C2. Люминесцентные азометины / Л.И. Рудая, С.М. Рамш, В.В. Шаманин.

3. Красовицкий Б.М., Болотин Б.М. Органические люминофоры. Л.: Химия, 1976. 344 с.

4. Е Тун Наинг, Гроздов А.Г., Цейтлин Г.М. Электропроводящий полимер – полианилин // Химическая промышленность сегодня. 2007. № 8. С. 31–34.

5. Заявка №2016118843. 16.05.2016.

6. Межуев Я.О., Коршак Ю.В., Штильман М.И., Осадченко С.В., Страхов И.С. Изучение влияния условий проведения окислительной полимеризации на выход и молекулярную массу полианилина, поли-(2-метоксианилина) и полиантраниловой кислоты // Физико-химия полимеров: синтез, свойства и применение. 2013. № 19. С. 231–235.

УДК 669.017

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СТРУКТУРЫ НАНОКОМПОЗИТОВ ПЭВП/УНТ НА ИХ ОГНЕСТОЙКОСТЬ

[1]Долбин И.В.[*], [2]Айгубова А.Ч., [2]Магомедов Г.М., [1]Козлов Г.В.

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

[*]i_dolbin@mail.ru

Исследована огнестойкость нанокомпозитов полиэтилен высокой плотности/углеродные нанотрубки как функция содержания нанонаполнителя. Показано снижение скорости горения по мере роста содержания плотноупакованных структурных компонент нанокомпозита: нанонаполнителя и межфазных областей. Предложенная методология позволяет прогнозирование скорости горения.

Ключевые слова: нанокомпозит, полиэтилен, углеродные нанотрубки, межфазные области, скорость горения.

STUDY OF STRUCTURE NANOCOMPOSITES HDPE/CNT ON THEIR FIRE

[1]Dolbin I.V., [2]Aygubova A.Ch., [2]Magomedov G.M., [1]Kozlov G.V.

[1]Kabardino-Balkarian State University
[2]Dagestan State Pedagogical University

The flame resistance of nanocomposites high density polyethylene/carbon nanotubes was studied as a function of nanofiller content. It has been shown combustion rate decreasing at content growth of densely-packed structural components of nanocomposite: nanofiller and interfacial regions. The proposed methodology allows to predict combustion rate.

Keywords: nanocomposite, polyethylene, carbon nanotubes, interfacial regions, combustion rate.

Введение. В настоящее время разрабатывается много способов повышения огнестойкости полимерных материалов, например, введение специальных добавок, называемых антипиренами [1], использование нанонаполнителей [2–4] и т.п. Сейчас существует ряд концепций, разработанных для описания этого эффекта [2]. Однако указанные концепции, если и учитывают структуру нанокомпозитов и ее влияние на огнестойкость этих наноматериалов, то только на качественном уровне. Поэтому **целью** настоящего исследования является количественный структурный анализ огнестойкости, характеризуемой скоростью горения, нанокомпозитов полиэтилен высокой плотности/углеродные нанотрубки (ПЭВП/УНТ).

Эксперимент. В качестве матричного полимера использован ПЭВП промышленного производства марки ПЭВП-276, ГОСТ 16 338-85 со средневесовой молекулярной массой $2{,}4\times10^5$ и степенью кристалличности 0,60. Нанонаполнителем служили углеродные нанотрубки (УНТ) марки «Таунит», имеющие наружный диаметр 20–70 нм, внутренний диаметр 5–10 нм и длину 2 мкм и более. В исследуемых нанокомпозитах ПЭВП/УНТ содержание нанонаполнителя варьировалось в пределах 0,25–5,0 масс. %.

Нанокомпозиты ПЭВП/УНТ получены смешиванием компонентов в расплаве на двухшнековом экструдере Thermo Haake, модель Reomex RTW 25/42, производство ФРГ. Смешивание выполнено при температуре 453–493 К и скорости вращения шнека 50 об/мин в течение 5 мин. Образцы для испытаний получены методом литья под давлением на литьевой машине Test Sample Molding Apparate RR/TS MP фирмы Ray-Ran (Великобритания) при температуре 493 К и давлении 43 МПа.

Механические испытания на одноосное растяжение выполнены на образцах в форме двухсторонней лопатки с размерами согласно ГОСТ 112 62-80. Испытания проводили на универсальной испытательной машине Gotech Testing Machine CT-TCS 2000 (производство Тайвань) при температуре 293 К и скорости деформации ~ 2×10^{-3} $с^{-1}$.

Огнестойкость (скорость горения) определена на приборе UL-94 фирмы Noselab (Италия) согласно ГОСТ 28 157-80.

Результаты и обсуждение. По своей физической сущности процесс горения является аналогом термоокислительной деструкции, т.е. для его реализации необходим оксидант (в рассматриваемом случае – кислород), доступ которого в полимер определяет скорость горения $\vartheta_{гор}$. Доступ кислорода в полимерный нанокомпозит не может быть реализован через плотноупакованные области его структуры, которыми являются собственно нанонаполнитель (в нашем случае – углеродные нанотрубки) и межфазные области с относительными долями $\varphi_н$ и $\varphi_{мф}$ соответственно. Поэтому следует ожидать, что увеличение суммарной доли плотноупакованных областей ($\varphi_н+\varphi_{мф}$) приведет к снижению скорости горения. Оценить указанную суммарную долю ($\varphi_н+\varphi_{мф}$) можно с помощью следующего перколяционного уравнения [5]:

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

где $E_н$ и $E_м$ – модули упругости нанокомпозита и матричного полимера соответственно (отношение $E_н/E_м$ принято называть степенью усиления нанокомпозита).

На рис. 1 приведена зависимость параметра $\Delta\vartheta_{гор}$, который определен как разность скоростей горения матричного полимера $\vartheta_{гор}^{ПЭВП}$ и нанокомпозита $\vartheta_{гор}^{нк}$ ($\Delta\vartheta_{гор}=\vartheta_{гор}^{ПЭВП}-\vartheta_{гор}^{нк}$), от суммарной относительной доли ($\varphi_н+\varphi_{мф}$) плотноупакованных областей структуры нанокомпозита. Как и следовало ожидать, наблюдается рост $\Delta\vartheta_{гор}$ (или снижение $\vartheta_{гор}^{нк}$) по мере повышения ($\varphi_н+\varphi_{мф}$), что можно выразить аналитически следующим эмпирическим уравнением:

$$\vartheta_{гор}^{нк} = \vartheta_{гор}^{ПЭВП} - 152\left[\left(\varphi_н + \varphi_{мф}\right) - 0,05\right] \text{ мм/мин} \qquad (2)$$

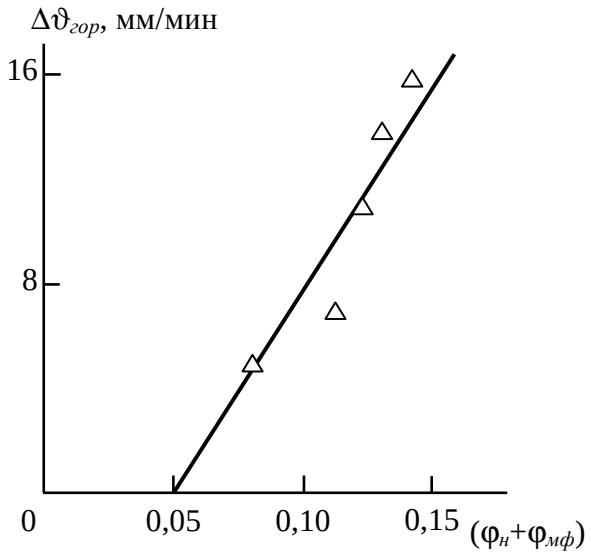


Рис. 1. Зависимость разности скоростей горения матричного полимера и нанокомпозита $\Delta\vartheta_{гор}$ от относительной доли плотноупакованных областей ($\varphi_н+\varphi_{мф}$) для нанокомпозитов ПЭВП/УНТ

Отметим один важный аспект, вытекающий из уравнения (2). Суммарная доля плотноупакованных областей ($\varphi_н+\varphi_{мф}$)≤0,05 не влияет на процесс горения, т.е. не снижает скорость горения нанокомпозита по сравнению с соответствующим показателем для матричного полимера.

На рис. 2 приведено сравнение полученной экспериментально и рассчитанной согласно уравнению (2) зависимости $\vartheta_{гор}^{нк}$ от массового содержания УНТ $W_н$ для рассматриваемых нанокомпозитов, из которого следует хорошее соответствие теории и эксперимента (их среднее расхождение составляет 4,3 %).

В этой связи следует отметить следующее обстоятельство. В последнее время появился ряд работ (например, [6]), где экспериментально показана аномально высокая степень усиления нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки при ультрамалых (< 0,1 масс. %) содержаниях нанонаполнителя. Так, в случае нанокомпозитов полиметилметакрилат/функционализированные углеродные нанотрубки (ПММА/УНТ) величина $E_н/E_м$=2,03 достигается при $\varphi_н$=0,0016 или $W_н$=0,08 масс. % [6].

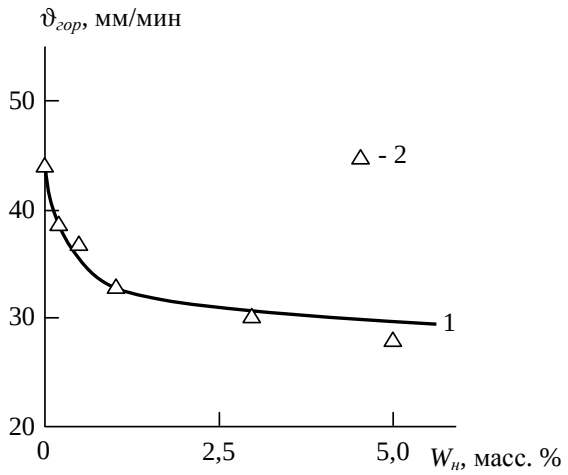


Рис. 2. Сравнение рассчитанной согласно уравнению (2) (1) и полученной экспериментально (2) зависимостей скорости горения $\vartheta_{гор}$ от массового содержания нанонаполнителя $W_н$ для нанокомпозитов ПЭВП/УНТ

Согласно уравнению (1), это предполагает большую величину $\varphi_{мф}$ при ультрамалых $\varphi_н$. Так, для указанных нанокомпозитов ПММА/УНТ величина $(\varphi_н+\varphi_{мф})=0{,}248$, т.е. значение $\varphi_{мф}$ в 155 раз превышает $\varphi_н$. Если предположить, что аналогичная степень усиления достигается и для нанокомпозитов ПЭВП/УНТ при указанном значении $W_н$, то, согласно уравнению (2), это означает снижение $\vartheta_{гор}^{нк}$ более чем в 3 раза по сравнению с $\vartheta_{гор}^{ПЭВП}$ при введении всего 0,08 масс. % УНТ. Аналогичная картина аномально высоких значений $E_н/E_м$ наблюдалась и для дисперсно-наполненных нанокомпозитов, например, полиамид-6/фуллерен C_{60} [7].

Таким образом, в настоящей работе выполнен структурный анализ огнестойкости нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки. В этих нанокомпозитах увеличение относительной доли плотноупакованных элементов структуры (нанонаполнителя и межфазных областей) приводит к повышению огнестойкости. Предполагается, что частицы нанонаполнителя, покрытые плотноупакованным полимером, создают барьерный эффект для распространения огня. Показана возможность прогнозирования огнестойкости для рассмотренных нанокомпозитов.

Библиография

1. Асеева Р.М., Заиков Г.Е. Горение полимерных материалов. М.: Наука, 1981. 278 с.

2. Ломакин С.М., Заиков Г.Е. Полимерные нанокомпозиты пониженной горючести на основе слоистых силикатов // Высокомолек. соед. Б. 2005. Т. 47, № 1. С. 104–120.

3. Ломакин С.М., Дубникова И.А., Березина С.М., Заиков Г.Е. Термическая деструкция и горение нанокомпозита полипропилена на основе органически модифицированного слоистого алюмосиликата // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48, № 1. С. 90–105.

4. Хаширова С.Ю., Цурова А.Т., Долбин И.В., Жанситов А.А., Микитаев А.К. Кон-калориметрическое исследование огнестойкости полиамид/слоистосиликатных нанокомпозитов // Химия: состояние, перспективы развития: материалы Международной научно-практической конференции / гл. ред. З.С. Хасбулатова. Грозный, 2014. С. 75–80.

5. Долбин И.В., Алоев В.З., Козлов Г.В., Микитаев А.К. Структурный анализ горючести нанокомпозитов поливинилхлоридный пластикат/органоглина // Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы: труды Международн. междисциплин. симпозиума. Ростов-на-Дону: СКНЦ ВШ ЮФУ АПСН, 2013. С. 125–128.

6. Blond D., Barron V., Ruether M., Ryan K.P., Nicolosi V., Blau W.J., Coleman J.N. Enhancement of modulus, strength and toughness in poly(methyl methacrylate)-based composites by the incorporation of poly(methyl methacrylate)-functionalized nanotubes // Advanced Functional Materials. 2006. V. 16, N 7. P. 1608–1614.

7. 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.

УДК 536.7: 546.776: 661.831

ОЦЕНКА СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ ОБРАЗОВАНИЯ ДВОЙНЫХ СОЛЕЙ В СИСТЕМАХ Na_2MoO_4–$Э_2MoO_4$–H_2O (Э – Li^+, K^+, Cs^+) ПРИ 25 ºС

Мирзоев Р.С.*, Шетов Р.А., Кяров А.А., Хочуев И.Ю., Лигидов М.Х.

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

***rmirzoev_2010@mail.ru**

Количественной интерпретацией диаграмм растворимости тройных водно-солевых систем Na_2MoO_4–$Э_2MoO_4$–H_2O (где Э–Li^+,K^+,Cs^+) при 25 °С с применением системы уравнений Кусика – Мейснера и Гоша – Падвардана рассчитаны вероятные значения произведений растворимости и свободные энергии образования семи двойных молибдатов.

Ключевые слова: фазовые диаграммы растворимости, двойные молибдаты, произведение растворимости, свободная энергия образования.

ASSESSMENT OF THE FORMATION FREE ENERGY OF DOUBLE SALTS IN Na_2MoO_4 E_2MoO_4-H_2O SYSTEMS (E–Li^+, K^+, Cs^+) AT 25 °C

Mirzoev R.S., Shetov R.A., Kyarov A.A., Khochuev I.Yu., Ligidov M.H.

Kabardino-Balkarian State University

Probable values of solubility products and the free energy of seven double molybdates formation was calculated with quantitative interpretation of the solubility diagrams of ternary water-salt systems Na_2MoO_4–E_2MoO_4–H_2O (E–Li^+, K^+, Cs^+) at 25 ° C and using Cusick-Meissner and Gosha-Padvardana equations.

Keywords: phase solubility diagrams, double molybdates, production of solubility, the free energy of formation.

Ранее [1–5] нами были опубликованы результаты исследования характера взаимодействия компонентов в трехводно-солевых системах Na_2MoO_4–$Э_2MoO_4$–H_2O(где Э – Li^+, K^+, Cs^+) при 25 ºС. Топологический анализ фазовых диаграмм растворимости систем позволил установить образование семи двойных молибдатов различных составов: $Na_3Li(MoO_4)_2 \cdot 6H_2O$, $NaLiMoO_4 \cdot 2H_2O$, $Na_3K(MoO_4)_2 \cdot 9H2O$, $Na_3K(MoO_4)_2$, $Na_3Cs(MoO_4)_2 \cdot 9H_2O$, $NaCsMoO_4 \cdot 2H_2O$, $NaCs_3(MoO_4)_2 \cdot 6H_2O$. Определены концентрационные границы кристаллизаций двойных солей, характер растворения сложных молибдатов в воде. Выделенные в кристаллическом состоянии соединения исследовались методами химического анализа, комплексного термического анализа, ИК-спектроскопии, а для некоторых двойных солей установлена кристаллическая и молекулярная структуры. Неизученными остались термодинамические свойства новых молибдатов.

Цель настоящей работы – выполнить оценку энергии образования перечисленных выше двойных молибдатов.

Алгоритм вычисления свободной энергии образования солей хорошо известен и вытекает из анализа фазового и химического равновесия между солью и насыщенным раствором.

Так, равновесие между кристаллами двойной соли состава $l_1MX \cdot l_2NX \cdot l_3H_2O$и насыщенным раствором может быть представлено следующей схемой:

$$l_1 MX(l_2 NX(l_3 H_2 O \leftrightarrow l_1 (M M + l_2 (N N + (l_1 (X^{\uparrow} MX + l_2 (X^{\uparrow} NX) X + l_3 H_2 O \ .$$

В этой схеме *M*,*N* – обозначение катионов металлов; *X* – анион; l_1, l_2,l_3 – стехиометрические коэффициенты солей MX, NX и кристаллизационной воды H_2O соответственно в формуле двойной соли; ν_M, ν_N, ν_X – число ионов, образуемых при диссоциации солей MX, NX.

Из схемы следует, что изменение свободной энергии Гиббса процесса растворения двойной соли $l_1MX \cdot l_2NX \cdot l_3H_2O \Delta G раст$. связано со стандартной энергией Гиббса образования ионов в одномо-

ляльном гипотетическом водном растворе $\Delta_f G^o_{i\text{-}ион\ q}$, энергией Гиббса образования $\Delta_f G^o$ (H_2O, ж) и энергией образования Гиббса двойной соли $\Delta_f G^o$ ($l_1MX \cdot l_2NX \cdot l_3H_2O$) соотношением:

$$\Delta G_{раст.} = l_1 \nu_M \Delta_f G^o(M \cdot q) + l_2 \nu_N \Delta_f G^o(N \cdot q) + \Delta_f G^o(X \cdot q) + l_3 \Delta_f G^o(H_2O, ж) - \Delta_f G^o(l_1MX \cdot l_2NX \cdot l_3H_2O). \quad (1)$$

В то же время

$$\Delta G_{раст} = -2{,}303RTlgПР(l_1MX \cdot l_2NX \cdot l_3H_2O). \quad (2)$$

В соотношении(2) $ПР(l_1MX \cdot l_2NX \cdot l_3H_2O)$ – произведение растворимости соли $l_1MX \cdot l_2NX \cdot l_3H_2O$ с учетом коэффициентов активности солей MX,NX и активности воды.

Подставляя(2) в (1) и решая полученное уравнение относительно $\Delta_f G^o(l_1MX \cdot l_2NX \cdot l_3H_2O)$, получаем выражение, которое используется для оценки энергии образования двойной соли:

$$\Delta_f G^o(l_1MX \cdot l_2NX \cdot l_3H_2O) = l_1 \nu_M \Delta_f G^o(M \cdot q) + l_2 \nu_N \Delta_f G^o(N \cdot q) + \cdot \Delta_f G^o(X) + l_3 \Delta_f G^o(H_2O, ж) + 2{,}303lgПР(l_1MX \cdot l_2NX \cdot l_3H_2O). \quad (3)$$

Из (3) видно, что расчет энергии Гиббса образования двойной соли сводится к определению значений произведения растворимости двойной соли $lgПР$, т.к. информация о численных величинах свободной энергии Гиббса образования ионов $\Delta G^o_{f,i\text{-}ион\ q}$ может быть найдена в справочной литературе [6, 7].

$lgПР(l_1MX \cdot l_2NX \cdot l_3H_2O)$ вычисляется через активности солей $a(MX)$,$a(NX)$ и активность воды a_w:

$lgПР(l_1MX \cdot l_2NX \cdot l_3H_2O) = l_1 lga(MX) + l_2 lga(NX) + l_3 lga_w$,

где $lga(MX) = \nu_M \cdot lgm_M + \nu_X lgm_X + (\nu_M + \nu_X) lg\gamma_{\pm}(MX)$;

$lga(NX) = \nu_n \cdot lgm_n + \nu_X lgm_X + (\nu_N + \nu_X) lg\gamma_{\pm}(NX)$.

$$lga_w = \frac{(\Sigma m_i)}{55{,}51}\varphi.$$

В уравнениях m_M, m_N *и* m_X – моляльные концентрации катионов M, N и аниона X, которые рассчитываются из данных о взаимной растворимости солей MX и NX в тройной водно-солевой системе, $\gamma_{\pm}(MX)$, $\gamma_{\pm}(NX)$ – среднеионные коэффициенты активности солей *MX* и *NX*, аφ – осмотический коэффициент воды.

Экспериментальное определение $\gamma_{\pm}$ электролитов MX и NX и φ в трехкомпонентной водно-солевой системе часто представляет трудновыполнимую задачу. Для решения этой проблемы привлекаются различные эмпирические и полуэмпирические модели сильных электролитов, которые представляют собой уравнения, позволяющие рассчитывать избыточные термодинамические свойства ($\gamma_{\pm}$, φ) растворов в трехкомпонентных водно-солевых системах через их значения в бинарных системах.

Для поиска $\gamma_{\pm}$ и φ в многокомпонентных растворах электролитов в настоящей работе применялась система уравнений, которая предложенаКусиком и Мейснером [8]:

$$lg\Gamma_{ij} = \frac{\frac{Z_i}{Z_i + Z_j}(V_{i2} I_{i2} lg\Gamma^0_{i2} + V_{i4} I_{i4} lg\Gamma^0_{i4} + \cdots +)}{I} + \frac{\frac{Z_i}{Z_i + Z_j}\left(V_{j1} I_{j1} lg\Gamma^0_{j1} + V_{j3} I_{j3} lg\Gamma^0_{j3} + \cdots +\right)}{I},$$

$$lga_w = \sum_j \sum_i W_{ij} (lga^o_w)_{ij} + r.$$

В этих уравнениях I – обозначение i-го катиона, которое принимает только нечетные значения 1,3,5, 7, ….; j – обозначение j-го аниона, которое принимает только четные значения 2,4, 6….; $\Gamma_{ij} = lg\gamma_{\pm}/z_i z_j$ – приведенный коэффициент активности для электролита с i-м катионом и j-м анионом в многокомпонентном растворе с общей ионной силой I; $lg\Gamma^o_{i2}$, $lg\Gamma^o_{i4}$ – приведенные коэффициенты активности с i-м катионом и анионами (2,4) в моноэлектролитных растворах при ионной силе смешанного раствора; z_i,z_J – заряды катионов и анионов соответственно. V_{ij} – валентный фактор, который вычисляется по формуле:

$$V_{ij} = \frac{0{,}5(Z_i + Z_j)^2}{Z_i Z_j}.$$

$$W_{ij} = X_i Y_j \left[\frac{(Z_i + Z_j)^2}{Z_i Z_j}\right] \times \left(\frac{I_c}{I}\right) \times \left(\frac{I_a}{I}\right).$$

В последнем уравнении X_i– доля ионной силы i-го катиона в общей ионной силе I_c, определяемой катионами ($I_c=I_1+I_3+I_5+I_k+\ldots+I_n$); Y_j – доля ионной силы j-го аниона в общей ионной силе I_a, определяемой анионами ($I_a=I_2+I_4+I_6+I_8+\ldots+I_m$).

Остаточный член r вычисляется из соотношения:

$$r = 0{,}0156 \times I \times \left(\frac{W_{12}X_1Y_2}{Z_1Z_2} + \frac{W_{23}X_3Y_2}{Z_3Z_2} + \cdots\right) -$$
$$-0{,}0156((I_1/(Z_1^2) + I_2/(Z_2^2) + I_3/(Z_3^2) + \cdots +).$$

Как видно из представленных выше уравнений, для их реализации в физико-химических расчетах необходимы коэффициенты активности солей и активности воды в бинарных системах при ионной силе смешанного раствора. В наших вычислениях расчет термодинамических свойств в моноэлектролитных растворах осуществляли двумя уравнениями: эмпирическое уравнение (4) с одним варьируемым параметром, которое предложено Кусиком и Мейснером в [9] и уравнение Гоша-Патвардана – с двумя [10].

Уравнение Кусика-Мейснера имеет вид:

$$\lg\gamma_{\pm} = -0{,}511\cdot(Z_1\cdot Z_2)\cdot\frac{\sqrt{I}}{1+C\sqrt{I}} + (Z_1\cdot Z_2)\cdot\lg[1+B(1+0{,}1)^q - B], \qquad (4)$$

где $B = 0{,}75 - 0{,}065q$, $C = 1 + 0{,}055q\cdot\exp(-0{,}0231\cdot I^2)$, а I – моляльная ионная сила раствора.

Достоинством (4) является отсутствие концентрационных ограничений и наличие всего лишь одного подгоночного параметра q. В то же время у уравнения имеется недостаток, так как для нее не предложена аналитическая форма, позволяющая вычислить осмотический коэффициент воды в моноэлектролитном растворе. Для преодоления этого недостатка Кумок В.Н. [11] рекомендовал производить расчет φ с помощью видоизмененного уравнения Гиббса-Дюгема:

$$\varphi = 1 + \ln\gamma_{\pm} - \frac{1}{m}\int_0^m \ln\gamma_{\pm}\,dm. \qquad (5)$$

Интеграл в (5) определяют методом численного интегрирования, а подынтегральную функцию в (5) – по уравнению (4).

Вторая система уравнений, используемая нами для описания концентрационных зависимостей избыточных термодинамических свойств в моноэлектролитных растворах, предложена в работе Гоша и Патвардана. В этих уравнениях неидеальность растворов электролита связывалась с двумя отличающимися по природе силами межчастичного взаимодействия: один вклад определяется дальнодействующими силами, а второй – взаимодействиями «ион – растворитель» в рамках концепции гидратации ионов.

Уравнения Гоша-Патвардана в конечном виде имеют вид:

$$\psi^{\varphi}(I) = \beta_1\cdot\psi_0^{\varphi}(\beta_2 I), \qquad (6)$$
$$\psi^{\gamma}(I) = \beta_1\cdot\psi_0^{\gamma}(\beta_2 I). \qquad (7)$$

В формулах (6,7) β_1 и β_2 – варьируемые параметры, зависящие от чисел гидратации интересующего и стандартного электролитов.

$\psi^{\varphi}(I)$ и $\psi^{\gamma}(I)$ связаны с $\gamma_{\pm}$ и φ следующими соотношениями при ионной силе электролита I:

$$\psi^{\varphi}(I) = \left(\frac{\nu}{2\theta}\right)(\varphi - 1) - f^{\varphi},$$
$$\psi^{\gamma}(I) = \left(\frac{\nu}{2\theta}\right)\ln\gamma_{\pm} - f^{\gamma}.$$

Члены $\psi_0^{\varphi}(\beta_2 I)$ и $\psi_0^{\gamma}(\beta_2 I)$ в формулах (6, 7) вычисляются через табулированные значения избыточных термодинамических свойств стандартного электролита при ионной силе $\beta_2 I$. Гош и Падвардан в качестве стандартного электролита рекомендовали использовать хлорид лития, поскольку эта соль обладает высокой растворимостью в воде и для растворов хлорида лития имеются прецизионные данные по среднеионным значениям активности и осмотического коэффициента воды. Функции f^{φ} и f^{γ} в уравнениях Гоша-Патвардана характеризуют вклад электростатических дальнодействующих сил согласно теории Дебая-Хюккеля. Формулы, по которым находят функции f^{φ} и f^{γ}, заимствованы Гошем и Падварданом у Питцера. Член $\left(\frac{\nu}{2\theta}\right)$ определяется типом электролита. Зависимость избыточ-

ных свойств стандартного электролита от ионной силы представляется в полиномиальной форме. Для повышения точности вычисления $\gamma_{\pm}$ и φ для электролитов 1–1 нами в качестве стандартного применялся хлорид лития, а для электролитов 1–2 – карбонат калия. Подгоночные коэффициенты в уравнении Гоша-Патвардана вычислялись последовательной минимизацией квадратов разницы расчетных и экспериментальных значений среднеионных коэффициентов активности.

С помощью приведенных систем уравнений можно достаточно удовлетворительно интерпретировать диаграммы растворимости тройных водно-солевых систем с общим ионом. Это показано в работах В.Н. Кумока [11, 12].

Для применения представленных выше уравнений необходимо иметь подгоночные коэффициенты для каждого электролита, как в уравнении Кусика–Мейснера (К.-М.), так и в уравнениях Гоша–Патвардана (Г.-П.). В нашей работе это важная проблема, так как избыточные термодинамические свойства растворов молибдатов щелочных металлов экспериментально не изучались. Исключением является молибдат натрия [13]. Для этого вещества q в уравнении К-М мы определили путем одномерного поиска по критерию минимума дисперсии аппроксимационных значений $ln\gamma_{\pm}$.

Таблица 1

Подгоночные параметры для молибдатов щелочных металлов
в уравнениях Кусика–Мейснера (q) и Гоша–Патвардана (β_1и β_2)

№/№	Соединение	q	β_1	β_2
1	Li_2MoO_4	1,1529	7,536	0,06
2	Na_2MoO_4	1,040	2,666	0,32
3	K_2MoO_4	0,7897	1,766	0,44
4	Cs_2MoO_4	–	6,035	0,04

Таблица 2

Вероятные значения произведений растворимости молибдатов
щелочных металлов (lgПР) и свободной энергии образования ($\Delta_f G^o$)
некоторых двойных молибдатов

№/№	Соединение	lgПР(К.-М.)	lgПР(Г.-П.)	$\Delta_f G^o$ кДж/моль
1	Li_2MoO_4	2,17±0,1	2,11±0,02	–
2	$Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$	0,97±0,03	0,97±0,02	–
3	K_2MoO_4	2,65±0,03	2,81±0,04	–
5	Cs_2MoO_4	–	2,19±0,01	–
6	$2\ LiNaMoO_4 \cdot 2H_2O$	1,36±0,10	1,44±0,12	–3726,95±4,03
7	$2Na_3Li(MoO_4)_2 \cdot 6H_2O$	1,98±0,16	2,07±0,09	–8346,47±6,26
8	$2\ Na_3K(MoO_4)_2 \cdot 9H_2O$	2,02±0,10	2,05±0,29	–9750,36±6,27
9	$2NaK_3(MoO_4)_2$	7,46±0,54	8,07±0,45	–5575,02±4,41
10	$2\ Na_3Cs(MoO_4)_2 \cdot 9H_2O$	–	2,39±0,04	–9765,94±6,25
11	$2NaCsMoO_4 \cdot 2H_2O$	–	1,59±0,11	–3723,67±4,03
12	$2NaCs_3(MoO_4)_2 \cdot 6H_2O$	–	2,51±0,14	–5440,49±5,08

Для других молибдатов щелочных металлов подгоночные коэффициенты q в уравнении Кусика-Мейснера заимствовались из работ Кумока В.Н. [14, 15]. Он рассчитал параметры, подвергнув для этого количественной интерпретации данные по растворимости солей в тройных водно-солевых системах, где один из солевых компонентов – молибдат щелочного металла, а второй солевой компонент – соль, у которой известна концентрационная зависимость избыточных термодинамических свойств в бинарных растворах, а, значит q и *lgПР*. Аналогичные процедуры проводились нами и для поиска подгоночных коэффициентов β_1 и β_2 в уравнениях Гоша–Падвардана. Результаты расчетов сведены в табл. 1.

Подгоночные параметры для молибдатов – значения q в уравнении К–М и β_1 и β_2 – в уравнении Г–П применены нами для количественной интерпретации диаграмм растворимости систем Na_2MoO_4–$Э_2MoO_4$–H_2O(Э–Li^+, K^+, Cs^+) при 25 °С, что позволило оценить активность солей в насыщенных растворах и вычислить *lgПР* для всех двойных молибдатов. Получив набор данных по значениям *lgПР*

для двойных молибдатов, мы по (3) вычисляли величины свободной энергии образования двойных солей $\Delta_f G^o$ (табл. 2).

Таким образом, интерпретацией собственных данных по взаимной растворимости некоторых молибдатов щелочных металлов в тройных водно-солевых системах в настоящей работе получена важная термодинамическая информация для ряда двойных молибдатов.

Библиография

1. Каров З.Г., Мирзоев Р.С., Макитова Д.Д., Жилова С.Б., Поднек А.Г. Двойные молибдаты в системе Li_2MoO_4–Na_2MoO_4–H_2O при 25 °С // Журн. неорган. химии. 1989. Т. 34, № 12. С. 3669.

2. Мирзоев Р.С., Шетов Р.А., Лигидов М.Х., Эльмесова Р.М. Система Na_2MoO_4–K_2MoO_4–H_2O при 25 ^oC // Журнал неорганической химии. 2010. Т. 55, №1. С. 99–105.

3. Мирзоев Р.С., Эльмесова Р.М., Шетов Р.А., Кяров А.А., Лигидов М.Х. Система Na_2MoO_4–Cs_2MoO_4–H_2O при 25 °С // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2012. Т. 55, № 10. С. 52–57.

4. Макитова Д.Д., Ткачев В.В., Мирзоев Р.С., Каров З.Г. Синтез и кристаллическая структура гидрата литий-натриевого молибдата $LiNa_3(MoO_4)_2 \cdot 6H_2O$ // Координационная химия. 1989. Т. 15, № 10. С. 1334–1339.

5. Макитова Д.Д., Ткачев В.В., Атовмян Л.О. Кристаллическая структура литий-натриевого молибдата $LiNaMoO_4 \cdot 2H_2O$ // Координационная химия. 1990. Т. 16, № 5. С. 616.

6. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высшая школа, 1982. 220 с.

7. Термические константы веществ / отв. ред. В.Г. Глушко. М.: Наука, 1965. Т. 1, 1981. Т. 10, 300 с.

8. Meisner H.P., Kusik C.L. Activity coefficients of strong electrolytes in multicomponent agueos solutions // AIChE. 1972. V. 18, N 2. P. 294.

9. Meisner H.P., Kusik C.L. Electrolyte activity coefficients in inorganic processing // AIChE. Symposium Series. 1978. N 173. P. 14.

10. Gosch S., Patwardhan V.S. Aqueous solutions of single electrolutes a correlation based on ionic hydration // Chem. Engen. Scien. 1990. V. 451 P. 79.

11. Кумок В.Н., Кулешова О.М., Карабин Л.А. Произведение растворимости. Новосибирск: Наука, 1983. 267 с.

12. Кумок В.Н., Кулешова О.М. Использование диаграмм растворимости солевых систем для оценки произведений растворимости и свободной энергии образования солей // Журн. неорган. химии. 1984. Т. 29, № 3. С. 778.

13. Wu D.-Q., Gu S.-S., Xu Z.-L. Isopiestic activity coefficients and osmotic coefficients of sodium molubdate and sodium tungstate in aqueous solution // J. Chem. Thermodynamics. 1990. N 22. P. 35.

14. Кумок В.Н., Кулешова О.М. Произведение растворимости (доп. материалы). ТГУ. 1985 // Деп. в ОНИИТХИМ. Черкассы. № 306. XII. Д85.

15. Кумок В.Н. Произведение растворимости (доп. материалы). ТГУ. 1987 // Деп. в ОНИИТХИМ. Черкассы. № 1424. XII. Д. 87.

УДК 678.6:54.386

ПЕРСПЕКТИВЫ СОЗДАНИЯ НОВЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ АРОМАТИЧЕСКИХ КЕТОКСИМОВ РАЗЛИЧНОГО СТРОЕНИЯ

Мусаев Ю.И.*, Балаева М.О., Мусаева Э.Б., Квашин В.А., Гашаева Ф.А., Дзейтова А.Ю., Сулаева М.Р.

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

***musaev41@mail.ru**

Синтезированы различные ароматические кетоксимы, полимерные материалы на их основе, содержащие оксиматные фрагменты и пиррольные циклы: полиарилатоксиматы, полиэфирсульфоноксиматы, полиэфиркетоноксиматы, полиэфирформальоксиматы, полифениленэфирпирролы, эпоксисоединения. Определены основные физико-химические свойства синтезированных соединений, показана возможность их комплексообразования с металлами.

Ключевые слова: ароматические кетоксимы, простые и сложные полиэфироксиматы, эпоксисоединения, полипирролы, комплексные соединения металлов.

THE PROSPECTS OF CREATION A NEW STRUCTURES OF THE BASED ON THE AROMATIC KETOXIMES THE DIFFERENT STRUCTURE

Musaev U.I., Balaeva M.O., Musaeva E.B., Kvashin V.A., Gashaeva F.A., Dzeitova A.U., Sulaeva M.R.

Kabardino-Balkarian State University

The different aromatic ketoximes was synthesized, polymeric materials on their basis containing oximate fragments and pirrol rings: polyarilatoximates, polyethersulfonoximates, polyetherketonoximates, polyetherformalyoximates, polyfenylenetherpirroles, epoxycompaunds. Identification the main physical and chemical properties of the synthesized compounds is shown, the possibility of their complexation with metals.

Keywords: aromatic ketoximes, polyesteroximates, polyetheroximates, epoxy compaunds, polypirroles, complex compaunds of metals.

В 21 веке основной тенденцией развития высокоразвитых стран является создание промышленности высоких технологий, в которых современные приоритетные направления базируются на молекулярной, супрамолекулярной и полимерной химии. Открытие реакций, реагентов и растворителей, обладающих универсальными возможностями для построения новых химических и межмолекулярных связей, лежит в основе блестящих практических достижений в различных областях науки и техники.

Известно, что ароматические кетоксимы и их производные, содержащие амбидентные нуклеофильные кетоксимные фрагменты ($–C(CH_3)=N–O–$) с неспаренными парами электронов на двух или более реакционных центрах, а также сопряженные с ними кетоксиматные анионы ($–C(CH_3)=N–O^-$) могут существовать в разнообразных таутомерных и резонансных формах, что позволяет им проявлять следующие свойства: –OH и –CH– кислотность; –OH,=N- и $–O^-$нуклеофильность (участие в реакциях конденсации с активированными галогенпроизводными и гетероциклизации с производными ацетилена при образовании пиррольного цикла); комплексообразование с металлами в щелочной среде. Их способность к превращениям кетоксимного фрагмента (различные перегруппировки) и к нуклеофильной атаке по связи >C=N– может позволить использовать их в качестве интермедиатов тонкого органического синтеза с последующим применением в аналитической, органической, полимерной химии, а также в медицине в качестве седативных, антидепрессивных, сосудорасширяющих, противовоспалительных, антивирусных и т.п. препаратов. При этом часто требуется минимальное количество вещества, что, по сути, является экономически выгодным материалосберегающим подходом для достижения поставленной цели. Актуальность исследований в данной области не вызывает сомнений.

Предметом наших исследований явилась разработка способов препаративного получения новых ароматических кетоксимов заданной структуры, на основе которых в апротонном диполярном растворителе диметилсульфоксиде (ДМСО) были синтезированы полигетероарилены различного строения: ПФСфО (полифениленсульфоноксиматы), ПФЭФО (сополифениленэфирформальоксима-

ты), ПФП (полифениленпирролы), ЭС (эпоксисоединения), ПФЭП (сополифениленэфирпирролы), (ПФЭПО) (со)полифениленэфирпирролоксиматы, а также ПФЭКО (сополифениленэфиркетоноксиматы), ПФЭКПФО (полифениленэфиркетонпирролформальоксимат). При этом ПФЭФО и ПФАО применялись как модификаторы для полиалкилентерефталатов (ПЭТФ и ПБТФ), а для поликарбоната и ПВХ использовался универсальный модификатор (ПФЭКПФО) полифениленэфиркетонпирролформальоксимат [1–15].

Синтезированные нами новые ароматические мономеры содержат полимеробразующие функциональные группы: гидроксильный анион, галогены, этинильную и эпокси-группы. На базе этих мономеров были получены полигетероарилены, содержащие в основной цепи наряду с пиррольными циклами ароматические ядра, между которыми имеются различные мостиковые группы: кето-, простая и сложноэфирная связи, метиленовые и оксиматные мостики, обладающие комплексом ценных свойств: повышенной прочностью, термо-, тепло- и коррозионной стойкостью (рис. 1), радиационной и химической устойчивостью, негорючестью, в ряде случаев электропроводностью после допирования, что позволяет их использовать в авиационной, космической, электро- и радиотехнике, хирургии, химическом машиностроении, строительной, легкой и других отраслях промышленности.

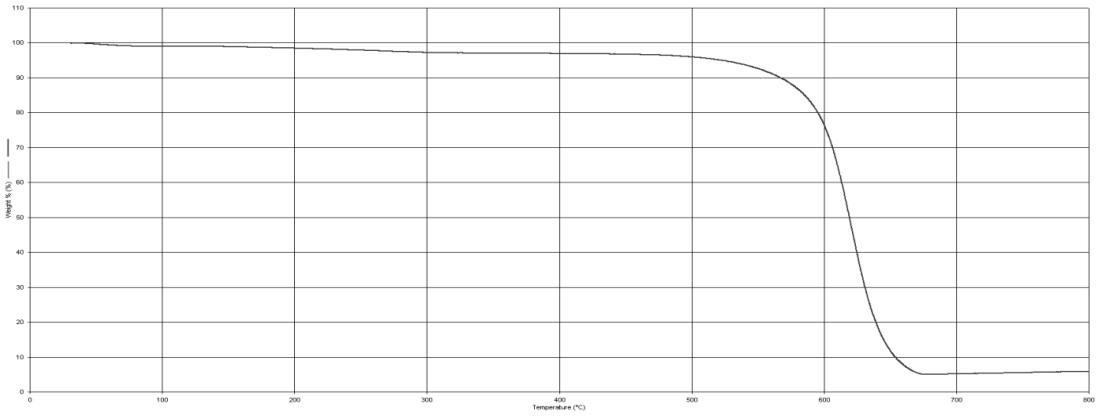


Рис. 1. ТГ-пленки полифениленэфирпиррола

Особо отметим, что структурный дизайн синтезированных полигетероариленов позволил использовать их в качестве модификаторов для промышленных полимеров, т.к. они хорошо совмещаются с модифицированными полиолефинами, простыми и сложными ароматическими полиэфирами, поликарбонатами, поливинилхлоридом, а также и композитами на их основе, придавая дополнительные положительные качества им в части растворимости, адгезии, термостойкости, огнестойкости [4–8] (рис. 2). Проведенные нами испытания указывают также на возможность рециклинга вторичных ПЭТФ и ПБТФ при их модификации полигетероариленами.

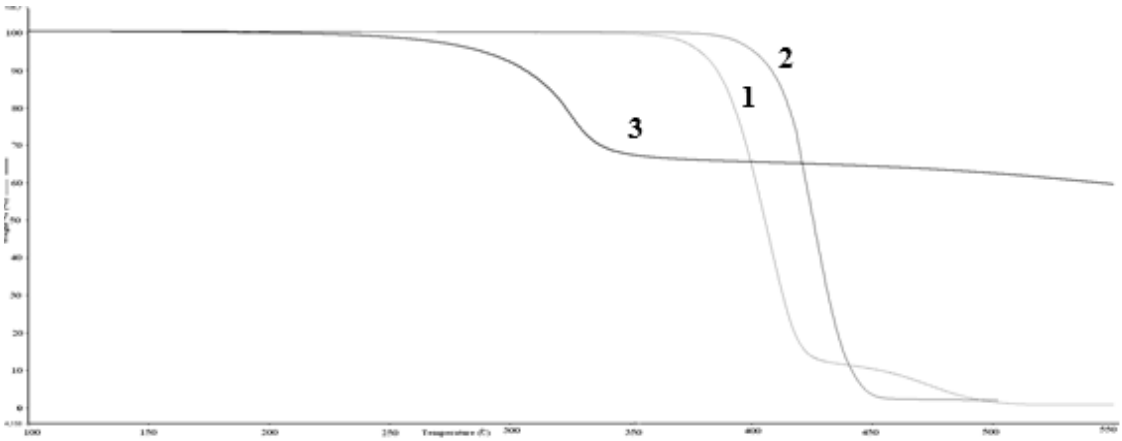


Рис. 2. ТГ 1) ПБТФ D-201, 2) ПБТФD-201+0,3 % ЭС, 3) ЭС

С целью практического использования полигетероариленов различного строения, а также при разработке опытных образцов композитов на их основе и комплексных соединений с металлами, были определены их основные физико-химические свойства. Для новых мономеров, (со)полимеров,

композитов и комплексных соединений с металлами проведен элементный анализ, ИК-спектроскопический анализ выполнен на приборе Perkin-Elmer-FT-IR Spectrometer; ДСК и термогравиметрический анализ (ТГА) – на Perkin-Elmer-TGA 4000, ПМР-спектры высокого разрешения снимали на спектрометре «Perkin-Elmer» относительно гексаметилдисилоксана (ГМДС) на частоте 60 Мгц при T = 398 K и 407 K, ЯМР-спектры измерены на приборе Bruker DRX500 (500.13 MHz для ЯМР^{1}H и 125.76 MHz для ЯМР^{13}C) в D_2O, $CDCl_3$, ДМСО-d_6; кислотно-основные свойства дикетоксимов изучались методом неводного потенциометрического титрования на приборе марки pH-340. Ряд исследований химических, физико-механических и электрических свойств композитов полиалкилентерефталатов, поликарбонатов и ПВХ с полиэфирформальоксиматом, полиэфирарилатоксиматом, полиэфиркетонформальоксиматом и универсальным модификатором–полиэфиркетонформальпирролоксиматом проводились на современных приборах в лабораториях НОЦ «Полимеры и композиты», ЦКП «Рентгеновская диагностика материалов» КБГУ им. Х.М. Бербекова, ИНЭОС РАН им. А.Н. Несмеянова, МИСиС и ИОХ им. Н.Д. Зелинского.

Осуществлено химическое и электрохимическое допирование некоторых пирролсодержащих целевых продуктов. Так, для определения электрических свойств ПФЭП нами была получена пленка, которая представляла собой диск диаметром 25±1 мм и толщиной 15–50 мкм. Измерения проводимости осуществляли на импедансметре (анализатор частотного отклика FRA2 в паре с потенциостатом-гальваностатом IPC-Pro MF-ООО «Вольта», Россия), который давал возможность использовать переменное 10 мВ–1,1 В (0,01 – 50000 Гц) или постоянное напряжение. Проводимость образца пленки недопированного ПФЭП при комнатной температуре составляла ~10^{-6}–10^{-7}Ом$^{-1}$см$^{-1}$, проводимость допированного ПФЭП составляет ~10^2 Ом$^{-1}$см$^{-1}$.

С целью получения координационных соединений нами была изучена возможность дикетоксимов образовывать координационные соединения с солями никеля $Ni(NO_3)_2$и висмута $Bi(NO_3)_3$, выступая в качестве лиганда. Координационные соединения с дикетоксимамиацетофенона и 4,4'-диацетилдифенилоксида в качестве лиганда получали в спиртовом растворе в условиях реакции Чугаева. В ИК-спектре полученных комплексных соединений появляется полоса поглощения в области 3642 см$^{-1}$ (рис. 3), что свидетельствует о наличии в комплексе –OH группы оксиматного фрагмента.

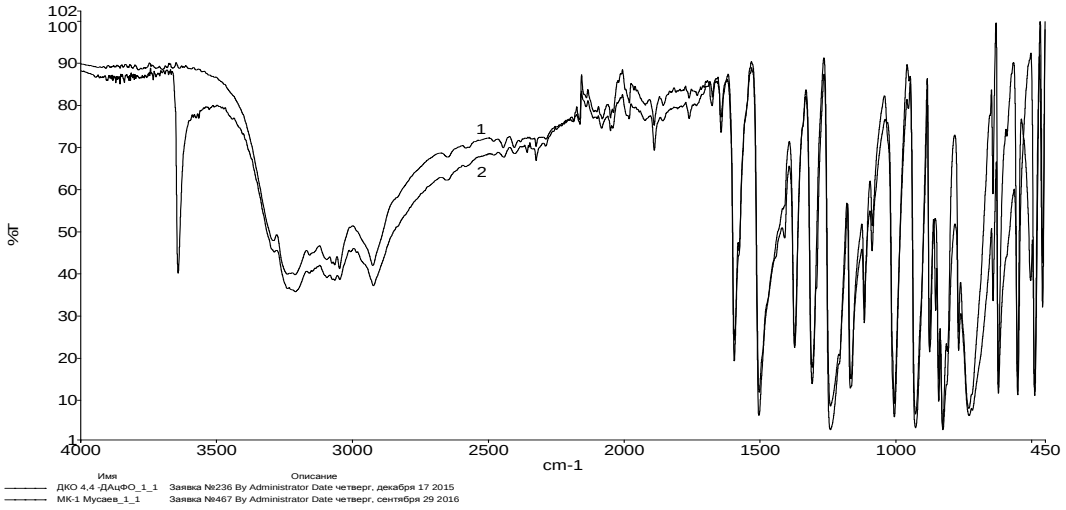


Рис. 3. ИК-спектр: 1) дикетоксима 4,4′-диацетилдифенилоксида;
2) комплексного соединения с $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$

Библиография

1. Мусаев Ю.И. Особенности синтеза и механизмы реакций получения полиарилатов, простых ароматических полиэфиров и полипирролов в неводных средах: дисс. … д-ра хим. наук. Нальчик, 2004. 343 с.

2. Патент РФ №2223977. Полиформали и полиэфирформали и способ их получения / Ю.И. Мусаев, Э.Б. Мусаева, А.К. Микитаев, О.С. Хамукова. 2004.

3. Патент РФ №2265622. Полимеры, содержащие в основной цепи пиррольные циклы и способ их получения / Ю.И. Мусаев, Э.Б. Мусаева, А.К. Микитаев, О.С. Хамукова. 2005.

4. Патент РФ №2261878. Полимерная композиция / Ю.И. Мусаев, Э.Б. Мусаева, Н.И. Машуков, М.А. Микитаев, В.А. Квашин. 2005.

5. Патент РФ №2292366. Полимерная композиция, применяемая в качестве конструкционного материала / Ю.И. Мусаев, Э.Б. Мусаева, Н.И. Машуков, М.А. Микитаев, В.А. Квашин. 2007.

6. Патент РФ №2303612. Полимерная композиция для конструкционных материалов / Ю.И. Мусаев, Э.Б. Мусаева, А.М. Хараев, А.Б. Жекамухов, В.А. Квашин, М.А. Микитаев. 2007.

7. Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Микитаев М.А., Квашин В.А., Беданоков А.Ю. Полибутилентерефталат, модифицированный полиформальоксиматом // Материаловедение. 2006. № 7.

8. Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Квашин В.А., Жекамухов А.Б., Микитаев М.А. Стабилизирующее влияние полимеров, содержащих оксиматные группы, на полиалкилентерефталаты // Новые полимерные композиционные материалы: материалы III Всероссийской научно-практической конференции. Нальчик, 2008.

9. Патент РФ № 2466153. Полифениленэфиркетоноксимат и способ его получения / Ю.И. Мусаев, Э.Б. Мусаева, Ф.А. Гашаева, И.Х. Киржинова. 2012.

10. Патент РФ № 2561275. Дикетоксимный мономер, содержащий бензофеноновый фрагмент, и способ его получения / Ю.И. Мусаев, Э.Б. Мусаева, Ф.А. Гашаева, К.Р. Кожемова. 2015.

11. Патент РФ № 2567386. Полифениленэфиркетонформальоксимат и способ его получения / Ю.И. Мусаев, Э.Б. Мусаева, Ф.А. Гашаева, К.Р. Кожемова. 2015.

12. Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Миляева З.Р., Гашаева Ф.А., Кожемова К.Р., Балаева М.О. Новые полимеры на основе калиевого дикетоксима 4,4′-диацетилдифенилоксида и их композиты с промышленными полимерами // Новое в полимерах и полимерных композитах. 2012. № 3. С. 31–33.

13. Патент РФ № 2573840. Дикетоксимный мономер, содержащий пиррольные циклы, и способ его получения / Ю.И. Мусаев, Э.Б. Мусаева, Ф.А. Гашаева, К.Р. Кожемова. 2015.

14. Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Кожемова К.Р., Балаева М.О., Миляева З.Р. Синтез полифениленэфирпиррола на основе 1,4-диэтинилбензола и дикетоксима 4,4′-диацетилдифенилового эфира // Перспектива 2015: материалы международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. 2015. С. 123–126.

15. Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Балаева М.О., Гашаева Ф.А., Кожемова К.Р. Синтез полифениленэфиркетонформальоксимата и его использование в качестве модифицирующей добавки к ПБТФ и ПВХ // Известия Кабардино-Балкарского госуниверситета. 2016. Т. 8, № 1. С. 72.

УДК 546.26

МНОГОСЛОЙНЫЕ УГЛЕВОЛОКНИСТЫЕ, ПОРИСТЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИИ

[1]Свешникова Е.С.[*], [2]Перминов Я.О., [2]Асташкина О.В., [2]Лысенко А.А.

[1]Энгельсский технологический институт (филиал) федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования СГТУ им. Ю.А. Гагарина
[2]Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна

***elena-sveshnikova@yandex.ru**

В статье рассмотрены основные виды углеродных материалов, применяемых для теплоизоляции в высокотемпературных печах, приведены такие характеристики, как плотность, теплопроводность, деформация при сжатии, удельное объёмное электросопротивление, показана общая схема получения теплоизоляции, обсуждается влияние содержания углеродного остатка и плотности на теплозащитные свойства углеродных композитов.

Ключевые слова: теплоизоляция, углеволокнистые композиты, коэффициент теплопроводности, специальные печи.

MULTILAYER CARBON-FIBER POROUS COMPOSITE MATERIALS FOR THERMAL INSULATION

Sveshnikova E.S., Perminov YA.O., Astashkina O.V., Lysenko A.A.

[1]Engelssky Technological Institute (branch) of the Federal State Budget Educational Institution of higher Obration SGTU YA Gagarin
[2]Sankt-Petersburg State University of Industrial Technology and Design

The article describes the main types of carbon materials used for insulation in high temperature furnaces, given characteristics such as density, thermal conductivity, deformation during compression, the specific volume resistivity. Shows the General scheme for thermal insulation, discusses the impact of the content of carbon residue and density on thermal properties of carbon composites.

Keywords: heat insulation, carbon-based composites, the coefficient of thermal conductivity, specific furnace.

Введение. Многие современные технологии связаны с получением или обработкой материалов при высоких или сверхвысоких температурах (от 1000 до 3000 °С). Примерами таких технологий могут служить обработка титановых сплавов и стружки (1660–1900 °С) [1], термохимическое азотирование и цементация (800–1000 °С), процесс получения углеродных волокон (2000–3000 °С) [2], синтез углеродных нанотрубок и фуллеренов (1000–3000 °С) [3].

Для осуществления высокотемпературных процессов при конечных температурах термообработок (КТТО) выше 1200 °С чаще всего используются специальные печи сопротивления, работающие в средах инертных газов либо в вакууме. Важнейшими элементами таких печей являются нагревательные элементы и теплоизоляция. Разработка новых видов теплоизоляции – важная и актуальная задача, так как эффективность теплоизоляции влияет на многие характеристики – вес, равномерность прогрева, энергосбережение, возможность использовать более высокотемпературные процессы. Кроме того, толщина и теплопроводность теплоизоляции сильно влияют на скорость нагрева и остывания печей [4].

Аналитический обзор. В качестве теплоизоляции для высокотемпературных печей применяются термостойкие вещества и материалы, такие как тугоплавкие металлы (W, Mo, Nb, Ta) и сплавы на их основе, карбиды (WC, SiC), тугоплавкие оксиды (Al_2O_3, MgO), нитриды и бориды (BN, TiN, WB, B_4C), а также углеграфитовая группа, включающая графитовые материалы и углеволокнистые композиционные материалы (УВКМ) [5]. Применение углеграфитовой группы обусловлено рядом характеристик: низким коэффициентом линейного термического расширения (–0,7 –0,1 * 10^{-6}*$К^{-1}$), химической инертностью. Прочность данной группы материалов не меняется в широком диапазоне температур. Однако применение графитовых плит в качестве теплоизоляции имеет ряд существенных недостатков: высокая плотность 2,08–2,23 г/см³ и высокий коэффициент теплопроводности 60–278,4 Вт/м*К, низкая

прочность на изгиб (1,4–7 МПа) [6], что создает определенные трудности при изготовлении теплоизолирующих конструкций. В связи с этим целесообразнее использовать более перспективные виды теплоизоляции, такие как углеволокнистые пористые композиционные материалы, которые лишены выше рассмотренных недостатков.

Как известно [7], свойства любого композиционного материала определяются совокупностью взаимодополняющих свойств наполнителя и матрицы, поэтому выбор наполнителя играет важную роль для свойств теплоизоляционного композита. В работе [8] рассматривалась зависимость коэффициента теплопроводности от температуры углеродных волокон из полиакрилонитрилла (ПАН), гидратцеллюлозы (ГЦ) и изотропного пека. Наименьшие показатели теплопроводности наблюдались у волокон из гидратцеллюлозы (0,1–0,2 Вт/м*К) и изотропного пека (0,02–0,06 Вт/м*К). Авторы работы [9] связывают это с соотношением кристалло-аморфных фаз в структуре углерода. У неграфитизирующихся прекурсоров (фенольные смолы, ГЦ, изотропный пек и т.д.) аморфная фаза составляет больше 50 %, ввиду чего теплопроводность углеродных материалов из данных материалов низкая. Это касается как углеродных волокнистых наполнителей, так и углеродных матриц. В таблице приведены данные, характеризующие углеродные матрицы (УМ) из прекурсоров с высоким выходом углеродного остатка [10–13].

Таблица

Свойства углеродных матриц, полученных из различных прекурсоров

Прекурсор углеродной матрицы	Плотность, г/см^3	Коэф. теплопр., Вт/м*К	Коэф. линейного расширения,10^{-6} К$^{-1}$
Полиакрилонитрил	1,76–1,9	8,2–700	–0,7 – (–1,5)
Мезофазный пек	1,9–2,15	100–520	–0,9 – (–1,6)
Изотропный пек	1,4–1,6	8–20	–0,3 – (–0,47)
Фенольная смола	1,2–1,4	8–40	–0,5 – (–1)
Гидратцеллюлоза	1,4–1,6	10–120	–0,4 – (–0,6)
Метан (угл.матрица, полученная методом газофазного осаждения)	1,7–1,8	15–240	–0,8 – (–1)

Наиболее низкими значениями теплопроводности (таблица) обладают УМ на основе ГЦ, фенольной смолы и изотропного пека. Матрица, полученная методом газофазного осаждения (пирографит), имеет относительно высокие показатели теплопроводности, но ряд производителей [14, 15] углеродной теплоизоляции используют такой метод скрепления углеродного наполнителя преимущественно из-за низкой дефектности продукции.

Существуют работы [16–18], в которых исследовалась анизотропия термофизических свойств низкоплотных углеволокнистых композиционных материалов.

В работе [16] были получены и исследованы образцы низкоплотных УВКМ на основе углеродного войлока и углеродной матрицы из газофазно осажденного углерода и матрицы, полученной путем пропитки фенольной смолой. На рис. 1 представлена структура образцов и зависимость коэффициента теплопроводности от температуры в направлении осей x и z для образцов с матрицей на основе пироуглерода и пропитки смолой.

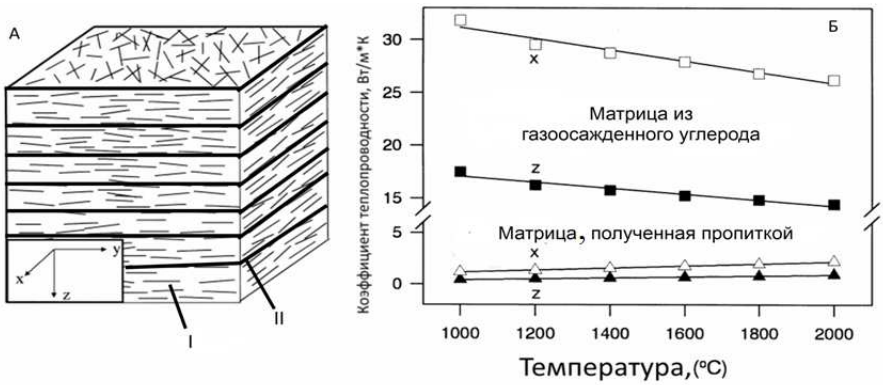


Рис. 1. Структура образца с обозначением осей измерения (А), зависимость коэффициента теплопроводности от температуры в направлении осей x и z для образцов с матрицей на основе пироуглерода и матрицы, полученной пропиткой смолой (Б): I – волокнистый наполнитель, II – прослойка

Как видно из рис. 1(Б), коэффициент теплопроводности отличается для композитов при изменении направления измерения, что говорит об анизотропии свойств полученного материала. В работах [17, 18] изучались УВКМ из резаных углеродных волокон (рис. 2, 2#), иглопробивного нетканого материала (рис. 2, 1#), углеродной ткани (рис. 2, 3#), с матрицей на основе пироуглерода (рис. 2). На рис. 2 представлена зависимость коэффициента теплопроводности от температуры в направлении x (a) и z (b).

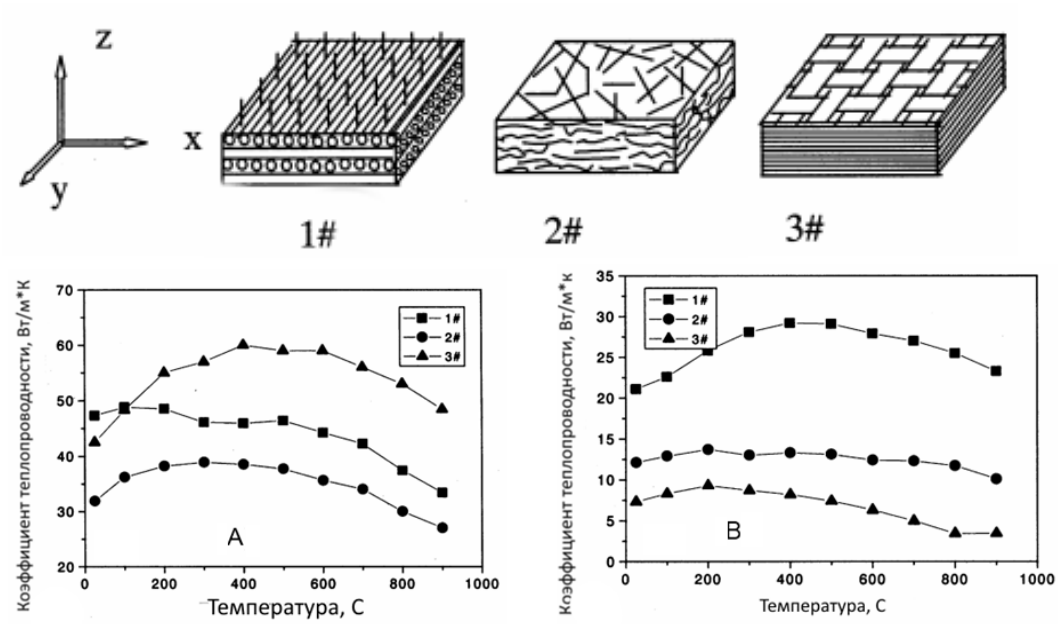


Рис. 2. Зависимость коэффициента теплопроводности от температуры для образцов 1#, 2#, 3# в направлении x (a) и z (b): A – измерение в направлении x, B – измерение в направлении z

Результаты экспериментов показали (рис. 2), что для всех типов образцов коэффициент теплопроводности в направлении z ниже, чем в направлении x. В обеих работах анизотропию термофизических свойств обьясняют различной ориентацией слоев и волокон.

На основании проведенного анализа перспективными прекурсорами для получения углеволокнистой теплоизоляции следует признать нетканые углеродные материалы на основе гидратцеллюлозы и фенольные смолы. При эксплуатации необходимо учитывать анизотропию углеволокнистых материалов.

Методическая часть. В работе использовался углеродный нетканый материал производства ОАО «Светлогорскхимволокно» плотностью 0,105–0,110 г/см^3, толщиной 2–2,3 мм. Клеящим агентом являлась новолачная фенолоформальдегидная смола. Прекурсором углеродной матрицы являлась термореактивная водорастворимая фенолоформальдегидная смола.

Измерение теплопроводности образцов осуществлялось на приборе ИТП-МГ4 «100» по ГОСТ 7076-99 при 20–25 ºС.

Измерение относительной деформации проводилось по ГОСТ 826-2008 на твердомере конструкции профессора П.В. Мелентьева (рис. 3).

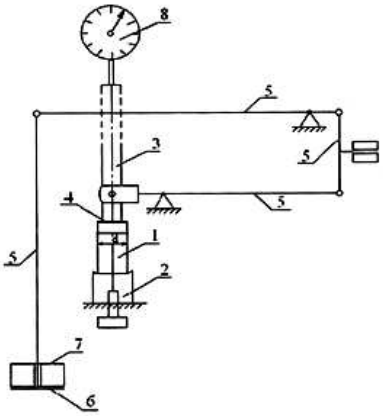


Рис. 3. Схема твердомера, модифицированного для измерения относительной деформации: 1 – образец, 2 – винт, 3 – подвижный шток, 4 – цилиндр, 5 –нагружающий рычаг, 6 – грузовая площадка, 7 – рабочий груз, 8 – микронный индикатор

Образец (1) устанавливается на нижнюю опору с винтом (2). На него устанавливается цилиндр (4), диаметр которого равен диаметру прикреплённого к подвижному штоку образца (3). На подвижной шток оказывается давление за счет рабочего груза (7), установленного на грузовую площадку (6), через систему нагружающих рычагов (5). Данные о деформации образца отображаются на микронном индикаторе (8).

Относительная деформация сжатия вычислялась по формуле:

$$\sigma = \frac{l_1 - l_2}{l_1} * 100\ \%\ , \qquad (1)$$

где l_1 – длина образца до сжатия, мм l_2 – длина образца при сжатии, мм σ – относительная деформация, %.

Определение удельного объёмного электросопротивления осуществлялось на установке, сущность которой представлена на рис. 4.

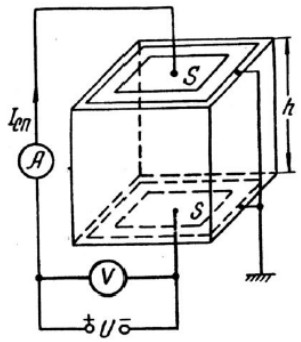


Рис. 4. Схема установки по измерению удельного обьемного электросопротивления

Измерения осуществлялись следующим образом: на металлические электроды подавалось напряжение постоянного источника тока, после чего образцы выдерживались под напряжением в течение 1–3 минут, пока не закончатся процессы поляризации. По их окончании измеряли ток *I (A)* и напряжение *U(B)* с помощью микроамперметра и вольтметра. Затем рассчитывали объёмное сопротивление в соответствии с уравнением:

$$R_v = \frac{U}{I_{скв}}, \qquad (2)$$

а по известным площади электродов *S* ($м^2$), толщине образца *h* (м) и объёмному сопротивлению R_v (Ом) – удельное сопротивление:

$$\rho_v = \frac{R_v S}{h}, \qquad (3)$$

где ρ_v – удельное обьемное электросопротивление.

Определение объемной плотности образцов осуществлялось стандартными методиками (ГОСТ 2409-95).

Определение теплопроводности проводилось в соответствии с ГОСТ 7076-99 на экспериментальной установке, собранной по ассиметричной схеме. Результаты проверялись на гостированном приборе ИТП-МГ4 «100» по ГОСТ 7076-99.

Результаты исследований и их обсуждение. Методика изготовления образцов заключалась в следующем: слои углеволокнистых нетканых материалов пропитывали раствором водорастворимой фенольной смолы, после чего их сушили. Затем слои склеивали между собой.

Были изготовлены образцы многослойных углепластиков с содержанием фенольной смолы 23, 28, 37, 43, 55 %. Образцы углепластиков подвергли карбонизации при 600 °С.

Все измерения на образцах производились в направлениях x и z (рис. 1А).

По результатам исследования образцов построены зависимости коэффициентов теплопроводности от плотности композитов (рис. 5).

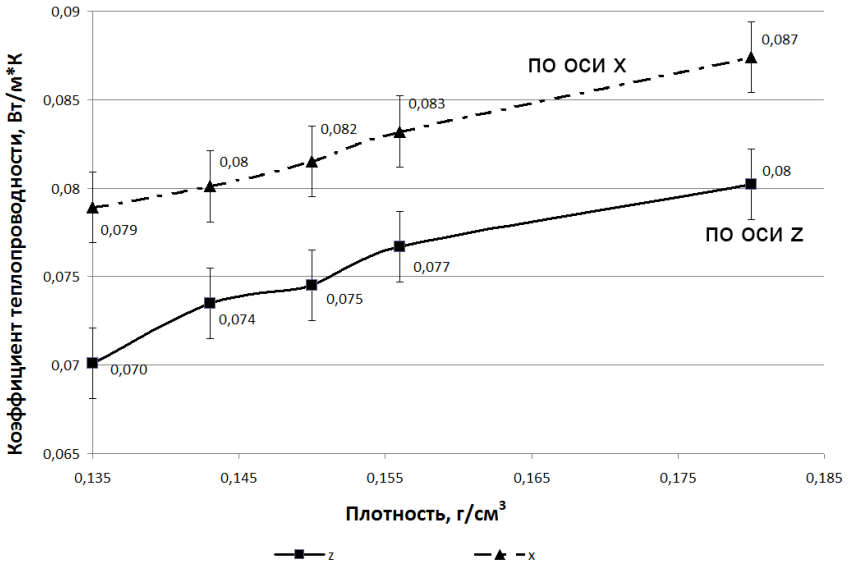


Рис. 5. Зависимость коэффициентов теплопроводности от плотности углеволокнистых композитов

Как видно из рис. 5, композит с плотностью 0,135 г/см^3 обладает коэффициентом теплопроводности в 0,079±0,002 Вт/м*К в направлении z и 0,07±0,002 Вт/м*К в направлении x. Разница объясняется значительно лучшей теплопередачей вдоль углеродных волокон, поскольку в данном направлении больше соприкосновений между хаотично расположенными волокнами нетканого материала. Плотность таких образцов после термообработки колебалась от 0,145 (при содержании 17 % УМ) до 0,185 г/см^3 (32% матрицы). С ростом плотности образцов пропорционально увеличивался коэффициент теплопроводности. При плотности образца в 0,185 г/см^3 он составляет 0,087±0,002 Вт/м*К в поперечном направлении и 0,08±0,002 Вт/м*К в продольном. Углеродная матрица образует дополнительные связи между волокнами, что приводит к увеличению передачи тепла теплопроводностью.

Введение УМ значительно влияет на физико-механические свойства композита. При повышении количества углеродного связующего образец становится более прочным и устойчивым к деформациям. На рис. 6 представлена зависимость относительной деформации при сжатии от содержания углеродной матрицы в нем.

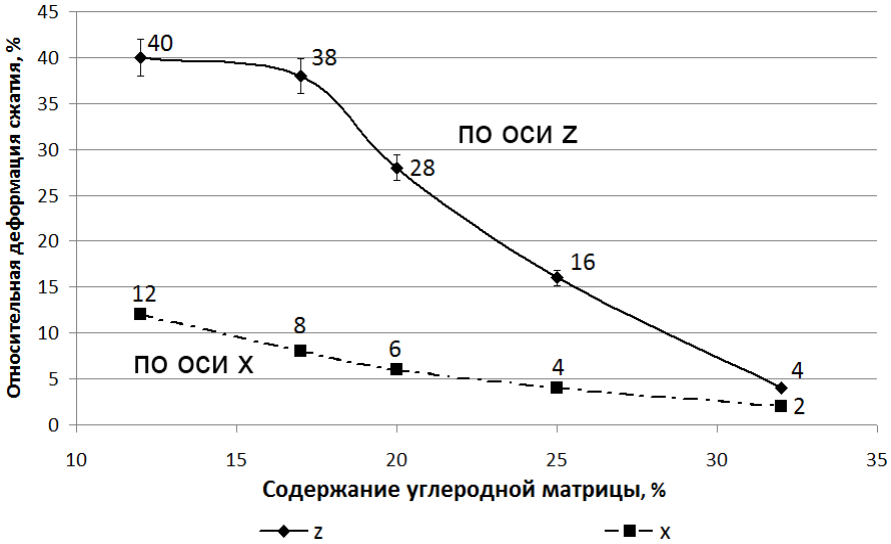


Рис. 6. Зависимость относительной деформации на сжатие от содержания карбонизованной углеродной матрицы при давлении в 390 кПа

Как видно из показанной на рис. 6 зависимости, у образца без углеродной матрицы относительная деформация при этой нагрузке составляет 44 % при измерении перпендикулярно слоям (z), что характеризует его как легко деформирующийся материал. При измерении вдоль x углеродные соединительные слои придают большую формоустойчивость, относительная деформация составляет 16 %. При увеличении содержания углеродной матрицы жесткость образцов растет. При содержании мат-

рицы в 50 % относительная деформация не превышает 4 % в обоих направлениях, что позволяет утверждать, что при эксплуатации данного композита не будет эффекта «слеживания», снижающего теплозащитные свойства теплоизоляции.

Полученные композиты являются электропроводящими. Зависимость объёмного электросопротивления от содержания углеродной матрицы показана на рис. 7.

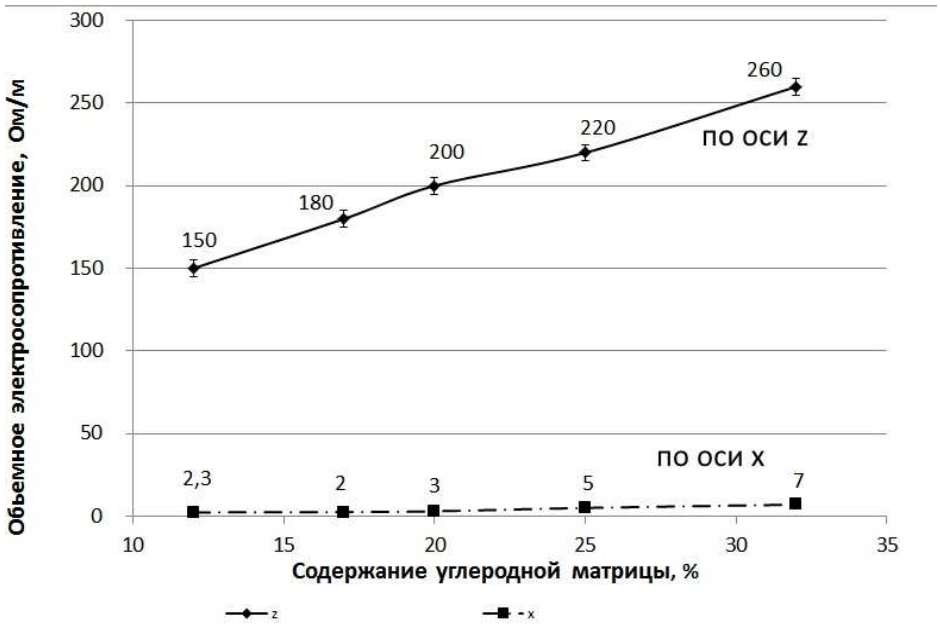


Рис. 7. Зависимость объёмного электросопротивления от содержания углеродной матрицы

Электропроводность теплоизоляции не играет решающей роли при ее эксплуатации, однако существуют частные случаи, например, при их использовании в индукционных печах, в которых необходимо учитывать и это свойство. Как видно из рис. 7, в направлении z объёмное электросопротивление увеличивается с увеличением содержания карбонизованной углеродной матрицы, с 153 Ом*м при 12 % до 260 Ом*м при 35 % матрицы, что говорит о том, что УМ обладает большим элетросопротивлением, чем углеродное волокно. В направлении x повышение содержания углеродной матрицы увеличило сопротивление с 2,3 Ом*м до 7 Ом*м. Столь большое различие в проводимости объясняется неравномерной ориентацией волокон в композите.

Выводы

1. Разработано несколько структур углеволокнистых композиционных материалов, дизайн которых направлен на повышение теплоизоляционных свойств, и прочностных характеристик.

2. Представленная методика получения УВКМ позволяет создавать изделия любой толщины с плотностью от 0,135 до 0,185 г/см^3, с коэффициентом теплопроводности 0,07–0,09 Вт/м*К, относительной деформацией 44 – 2 %.

3. Показано, что увеличение теплопроводности происходит при увеличении плотности и содержания матрицы в композиционном материале. При этом снижается относительная деформация образцов.

4. Исследования показали ярко выраженную анизотропию свойств пористых композитов.

Исследования выполнены в рамках контракта ЮВК 2012-6 от 21.12.2012.

Библиография

1. Мальшин В.М., Завадовская В.Н., Пампушко Н.А. Металлургия титана // Металлургия. 1991.
2. Конкин А.А. Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы. М.: Химия, 1974. С. 148–210.
3. Morgan P. Carbon fibers and their composites // Taylor & Francis Group. LLC. 2005. P. 56.

4. Погребисский М.Я. Разработка способов и систем регулирования температуры электропечей сопротивления с улучшенными энергетическими показателями: автореф. дис. … канд. тех. наук. М.: Моск. энергет. ин-т (техн. ун-т), 2001. 20 с.

5. Мармер Э.Н. Материалы для высокотемпературных вакуумных установок. М.: Физматлит, 2007.

6. Тимощук Е.И. Применение метода лазерной дифракции для контроля размеров частиц наполнителей и порошков в производстве тонкозернистых графитов: автореф. дис. ... канд. тех. наук. М.: НИИграфит, 2015.

7. Перепелкин К.Е. Армирующие волокна и волокнистые полимерные композиты. СПб.: Научные основы и технологии, 2009. 380 с.

8. Bol'shakova N.V. et al. Thermal conductivity of carbon-graphite fibers and fabrics // Refractories and Industrial Ceramics. 1990. V. 31, N 9. P. 524.

9. Bokros J.C. Effect of high neutron exposure on the dimensions of pyrolytic carbons // Carbon. 1969. V. 7, N. 1. C. 143.

10. Moreton R. The effect of gauge length on the tensile strength of RAE carbon fibres // Fibre Science and Technology. 1969. V. 1, N 4. P. 273–284.

11. Volk H.F. Proc. Symp. on Carbon Fibre Reinforced Plastics. Bamberg. FRG. 11 May, 1977.

12. Edie D.D., Dunham M.G. Melt spinning pitch-based carbon fibers // Carbon. 1989. V. 27, N 5. P. 647–655.

13. Patton R.D. et al. Ablation, mechanical and thermal conductivity properties of vapor grown carbon fiber/phenolic matrix composites // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 2002. V. 33, N 2. – P. 243–251.

14. Изделия из углеродного материала для вакуумных печей [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://uglecom.com/ProductShoUKPM.asp.htm (дата обращения: 15.02.2016).

15. Жесткая углеродная теплоизоляция CALCARB [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://carbotec.ru/ru/teploizolyatsiya/zhestkaya-uglerodnaya-teploizolyatsiya-calcarb (дата обращения: 15.02.2016).

16. Baxter R.I. et al. Effect of chemical vapor infiltration on erosion and thermal properties of porous carbon/carbon composite thermal insulation // Carbon. 2000. V. 38, N 3. P. 441–449.

17. Luo R. et al. Thermophysical properties of carbon/carbon composites and physical mechanism of thermal expansion and thermal conductivity // Carbon. 2004. V. 42, N 14. P. 2887–2895.

18. Zhao J. et al. The thermal expansion of carbon/carbon composites from room temperature to 1400 °C // Journal of materials science. 2006. V. 41, N 24. P. 8356–8358.

УДК 678.666.01

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ВВЕДЕНИЯ НАПОЛНИТЕЛЯ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В СИСТЕМЕ ПОЛИПРОПИЛЕН/ТАЛЬК/СЭВИЛЕН

Слонов А.Л.*, Ржевская Е.В., Микитаев А.К.

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

***azamatslonov@yandex.ru**

Исследовано влияние порядка введения компонентов в системе полипропилен/тальк/сэвилен. Обнаружено существенное различие основных механических свойств композитов в зависимости от концентрирования наполнителя в фазах смеси полимеров.

Ключевые слова: полипропилен, сэвилен, тальк, композиционные материалы.

INFLUENCE OF A WAY INCORPORATION OF THE FILLER ON MECHANICAL PROPERTIES IN THE SYSTEM POLYPROPYLENE/TALC/SEVILEN

Slonov A.L., Rzhevskaya E.V., Mikitaev A.K.

Kabardino-Balkarian State University

Investigated the influence of the order of addition of the components in the system polypropylene/talc/sevilen. It is revealed a significant difference in the basic mechanical properties of the composites as a function of concentration of filler in the polymer blend phases.

Keywords: polypropylene, EVA, talc, composite materials.

Для модификации ударной вязкости полимеров в настоящее время широко применяются различные эластифицирующие добавки. Особенно это востребовано при получении наполненных композитных материалов, где наполнители, как правило, приводят к снижению пластических свойств полимерной матрицы [1].

Введение наполнителя в смесь полимеров, которая, как правило, является несовместимой [2], может сопровождаться его концентрированием в большей степени в одной из фаз, что зависит от его сродства с тем или иным компонентом или же от реологических свойств смешиваемых полимеров. Нужно также отметить, что последовательность введения компонентов может играть решающую роль в распределении наполнителя в бинарной системе, благодаря чему можно «принудительно» увеличить его содержание в той или иной фазе. Данный факт может существенно отражаться на механических свойствах композита [3].

Как было установлено ранее, сополимеры этилена и винилацетата (сэвилен) могут выступать в качестве модификатора ударной вязкости полипропилена (ПП) с образованием двухфазной структуры [4]. Представляет интерес изучение влияния данного сополимера на механические свойства наполненного ПП, а также зависимости свойств от последовательности введения компонентов.

В качестве объектов исследования использовались блок-сополимер пропилена и этилена марки PP 8348 производства «Нижнекамскнефтехим» (ПТР = 13,5 г/10 мин), тальк марки A7C фирмы Luzenac (Франция), две марки сэвилена производства «Казаньоргсинтез» с различным содержанием винилацетата: 12206-007 – содержание винилацетата 15–20 масс. %, ПТР=0,3 г/10 мин при 230 °С и нагрузке 2,16 кг; 12508–150 – содержание винилацетата 26–30 масс. %, ПТР=17 г/10 мин при тех же условиях.

Композиты получали смешением в расплаве на двухшнековом экструдере Jangsu Xinda Science Technology PSHJ-20 (Китай), cL/D=36. В случае трехкомпонентных систем композиты получали 3 способами:

1 – одновременное смешение всех компонентов и дальнейшая их совместная экструзия (**обычный способ**);

2 – предварительная экструзия ПП/тальк, с последующим введением сэвилена (**концентрат на основе ПП**);

3 – предварительное получение концентрата сэвилен/тальк с последующим его введением в ПП и совместной экструзией (**концентрат на основе сэвилена**). При этом качественный и количественный состав композитов оставался неизменным.

Образцы для испытаний были получены методом литья под давлением на машине Polytest компании Ray-Ran (Великобритания) при температуре материального цилиндра 230–240 °С и температуре формы 40 °С.

Механические испытания на одноосное растяжение выполнены на образцах в форме двухсторонней лопатки с размерами согласно ГОСТ 112 62–80. Испытания проводили на универсальной испытательной машине Gotech Testing Machine CT-TCS 2000 производства Тайвань при температуре 23 °С. Ударные испытания выполнены с надрезом и без по методу Изода согласно ГОСТ 19109-84 на приборе Gotech Testing Machine (модель GT-7045-MD) производства Тайвань с энергией маятника 5,5 Дж.

Тальк является одним из наиболее широко используемых наполнителей для полимерных материалов. Благодаря своей пластинчатой форме частицы талька могут оказывать усиливающий эффект [5]. Из табл. 1 видно, что его введение в ПП приводит к заметному снижению ударной вязкости и существенному росту модуля упругости. Предел текучести также имеет тенденцию к увеличению с ростом концентрации наполнителя. Таким образом, наполнение ПП тальком приводит к снижению пластических и увеличению упруго-прочностных свойств.

Таблица 1

Физико-механические свойства композитов ПП/тальк

Состав	ПТР, г/10 мин	A_p, кДж/м²		E изг, МПа	E раст, МПа	σ тек, МПа	ε,%
		б/н	с/н				
ПП экстр.	13,5	52	8	1044	1140	21,3	33
ПП + 5 % талька	21,5	37	6,75	1110	1280	21,6	50
ПП + 10 % талька	16,3	34	6,1	1310	1530	21,9	31
ПП + 20 % талька	25,5	26,7	4,9	1700	2025	22	16,6

Результаты испытаний композитов на основе ПП и двух марок сэвилена с различными ПТР (табл. 2) показывают, что введение сополимера в количестве 5 % приводит к незначительному повышению ударной вязкости и снижению модулей упругости. Увеличение его концентрации до 10 % дает более существенный прирост ударопрочности, однако при этом заметно снижаются упруго-прочностные свойства. Такое воздействие является типичным для низкомодульных добавок.

Несмотря на принципиально разную вязкость расплавов использованных 2 марок сэвилена (ПТР сэвилен 007 – 0,3 г/10 мин; ПТР сэвилен 150 – 17 г/10 мин), физико-механические и реологические свойства полученных композитов практически идентичны. Это говорит о том, что формирующаяся фазовая структура полученных композитов также схожа. Однако в литературе указывается, что наилучшие механические свойства несовместимых сплавов достигаются при смешении полимеров с близкими значениями ПТР, что приводит к более равномерному распределению и уменьшению размеров частиц эластомера в полимерной матрице [6].

Таблица 2

Физико-механические свойства композитов ПП/сэвилен

Состав	ПТР, г/10 мин	A_p, кДж/м²		E изг, МПа	E раст, МПа	σ тек, МПа	ε,%
		б/н	с/н				
ПП экстр.	13,5	52	8	1044	1140	21,3	33
ПП/сэвилен 007							
ПП + 5 %	12,2	62	8,5	945	1022	19,6	40,5
ПП + 10 %	10,4	н/р	10	822	922	18,5	42
ПП/сэвилен 150							
ПП + 5 %	12	62	8,7	921	1022	19,6	26
ПП + 10 %	10,2	н/р	10,8	809	908	18	37

Дальнейшие исследования были направлены на изучение влияния способа введения сэвилена на физико-механические свойства наполненного ПП с содержанием 10 % талька.

Из табл. 3 видно, что ударная вязкость композитов с содержанием 5 % сэвилена совместно с наполнителем, полученных обычным способом, существенно выше наполненного ПП. Дальнейшее повышение концентрации сэвилена до 10 % приводит к еще большему возрастанию ударопрочности. Несущественно более высокими значениями упруго-прочностных свойств характеризуются композиты с содержанием высокоиндексной марки сэвилена – 150, тогда как принципиальных различий в значениях ударной вязкости не замечено.

Таблица 3

Физико-механические свойства композитов ПП/тальк/сэвилен, полученных различными способами

Состав	$A_р$, кДж/м²		Е изг, МПа	Е раст, МПа	σ тек, МПа	ε,%
	б/н	с/н				
ПП экстр.	52	8	1044	1140	21,3	33
$ПП_н$*	34	6,1	1310	1530	21,9	31
Обычное смешение						
$ПП_н$+ 5 % Сэв 007	75,5	7,9	1050	1220	20	21,5
$ПП_н$+ 10 % Сэв 007	н/р	8,8	925	1080	18	32
$ПП_н$+ 5 % Сэв 150	70,2	8,7	1115	1260	19,2	26,5
$ПП_н$+ 10 % Сэв 150	н/р	9	1015	1130	18,8	28,7
Концентрат на основе ПП						
$ПП_н$+ 5 % Сэв 007	63	6,5	1220	1323	20	27,5
$ПП_н$+ 10 % Сэв 007	72,5	7,4	1060	1125	18,5	22
$ПП_н$+ 5 % Сэв 150	65	7	1115	1314	20	21,3
$ПП_н$+ 10 % Сэв 150	62	7,1	1110	1220	19	20,5
Концентрат на основе сэвилена						
$ПП_н$+ 5 % Сэв 007	н/р	8,56	854	917	17,1	38
$ПП_н$+ 10 % Сэв 007	н/р	8,5	857	911	17,4	62,5
$ПП_н$+ 5 % Сэв 150	80	8	898	993	18,4	35
$ПП_н$+ 10 % Сэв 150	н/р	9,5	792	906	17,1	46

$ПП_н$*- ПП + 10 % талька

Испытания композитов, полученных предварительной экструзией ПП с наполнителем и последующим введением сэвилена, показывают, что данные материалы обладают более низкими значениями ударной вязкости по сравнению с композитами, полученными обычным способом, однако при этом значения модулей упругости как при изгибе, так и при растяжении, существенно выше. Это говорит о том, что концентрирование наполнителя в фазе ПП приводит к получению более высокомодульных и менее ударопрочных материалов. Введение сэвилена в данном случае также сопровождается повышением ударной вязкости и снижением модуля упругости наполненного ПП, однако это происходит в меньшей степени по сравнению с композитами, полученными одновременным смешением компонентов. Незначительно более высокий модуль имеют композиты со 150 маркой сэвилена.

Для третьего способа предварительно был получен концентрат талька на основе сэвилена, который затем вводился в ПП. Из табл. 3 видно, что полученные композиты превосходят по ударопрочности и пластичности материалы, полученные предыдущими способами. При этом значения модулей упругости у них существенно ниже.Это согласуется с литературными данными, согласно которым покрытие жестких частиц наполнителя эластичной оболочкой (капсулирование) приводит к повышению ударной вязкости и снижению модуля упругости [7]. Очевидно, такая фазовая структура более препятствует распространению разрушения при ударном нагружении. При этом эффективность пере-

дачи напряжения от полимерной матрицы к жесткому наполнителю снижается, что приводит к получению композитов с существенно более низкими упруго-прочностными свойствами.

Примечательно, что сэвилен, содержащий минеральный наполнитель, оказывается более эффективным модификатором ударной вязкости, чем в чистом виде. По-видимому, механизмы повышения ударопрочности в данных двух случаях различаются. Предположительно сэвилен, содержащий наполнитель, может лучше диспергироваться благодаря более высоким сдвиговым напряжениям, причем это также препятствует агломерации наполнителя. Также наполнитель может способствовать лучшей совместимости данных полимеров.

Исходя из полученных результатов можно сделать вывод, что чем больше концентрирование наполнителя в фазе ПП, тем выше жесткость и ниже ударопрочность композита и напротив, чем больше наполнитель концентрируется в фазе сэвилена, тем выше пластичность и ниже упруго-прочностные свойства. Таким образом, при обычном смешении происходит относительно равномерное распределение наполнителя в фазах, причем на данном этапе существенных различий свойств композитов при использовании 2 марок сэвилена не обнаружено, хотя ожидалось, что наполнитель будет концентрироваться в более высокоиндексной марке.

Библиография

1. Пол Д.Р., Бакнелл К.Б. Полимерные смеси / пер. с англ. под ред. В.Н. Кулезнева. Т. 2. СПб.: НОТ, 2009. 606 с.

2. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. М.: Химия. 1978. 502 с.

3. Кулезнев В.Н. Смеси и сплавы полимеров: конспект лекций. СПб.: Научные основы и технологии, 2013.

4. Кучменова Л.Х., Слонов А.Л., 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. Т. 3, № 5. С. 60–64.

5. Кац Г.С., Милевски Д.В. Наполнители для полимерных композиционных материалов: справочное пособие. М.: Химия, 1981. 108 с.

6. Пол Д.Р., Бакнелл К.Б. Полимерные смеси / пер. с англ. под ред. В.Н. Кулезнева. Т. 1. СПб.: НОТ, 2009. 618 с.

7. Баженов С.Л., Берлин А.А., Кульков А.А., Ошмаян В.Г. Полимерные композиционные материалы: научное издание. Долгопрудный: Интеллект, 2010. 352 с.

УДК 541.123.31: [546.786’34: 546.13’39] : 532.77-3

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ВОЛЬФРАМАТА ЛИТИЯ С ХЛОРИДОМ АММОНИЯ В НАСЫЩЕННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПРИ 25 °С

Хочуев И.Ю., Кяров А.А., Мирзоев Р.С.*, Шустов Г.Б.

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

***rmirzoev_2010@mail.ru**

Изучена растворимость в псевдотройной системе Li_2WO_4–NH_4Cl–H_2O при 25 °С. Показано, что в результате взаимодействия вольфрамата лития с хлоридом аммония в насыщенных водных растворах при увеличении содержания Li_2WO_4 образуются последовательно твердые фазы: паравольфрамат аммония, двойные паравольфраматы, дивольфраматы и ортовольфраматы лития и аммония. Определены плотность, показатель преломления, вязкость, поверхностное натяжение, электропроводность и pH растворов. Рассчитаны изотермы ионной силы, мольного объема, кинематической вязкости, эквивалентной и приведенной электропроводности растворов системы.

Ключевые слова: *псевдотройная система, растворимость, вольфрамат лития, хлорид аммония, физико-химические свойства растворов.*

ON COOPERATION TUNGSTATE LITHIUM AMMONIUM CHLORIDE, A SATURATED AQUEOUS SOLUTION AT 25 °C

Hochuev I.Y., Kyarov A.A., Mirzoev R.S., Shustov G.B.

Kabardino-Balkarian State University

The solubility in pseudoternary Li_2WO_4 system – NH_4Cl–H_2O at 25 °C. It has been shown that the interaction with lithium tungstate saturated ammonium chloride in water solution with increasing content Li_2WO_4 sequentially formed solid phase: ammonium paratungstate, double paratungstate, and divolframaty ortovolframaty lithium and ammonium. The density, refractive index, viscosity, surface tension, electric conductivity and pH of solutions. Isotherm calculated ionic strength, molar volume, kinematic viscosity, and equivalent to the reduced electrical conductivity system solutions.

Keywords: pseudoternary system, solubility, lithium tungstate, ammonium chloride, the physicochemical properties of the solutions.

В литературе известно много работ [l–6], посвященных исследованию обменных реакций взаимодействия хорошо растворимых молибдатов и вольфраматов щелочных металлов и аммония с солями (чаще всего с нитратами и хлоридами) щелочноземельных, редкоземельных и других переходных металлов, в результате которых образуются труднорастворимые соединения – нормальные (моно) и изополимолибдаты и вольфраматы и их двойные соединения. Авторов этих работ интересовали главным образом оптимальные условия получения молибдатов и вольфраматов указанных металлов заданного (определенного) состава и поэтому не обращалось внимание на изменение растворимости в системах во всем концентрационном интервале. При этом брались в качестве исходных разбавленные растворы солей, и для достижения доминирующей концентрации какого-нибудь аниона, интересующего авторов, создавали определенные значения pH растворов путем протонирования.

Вместе с тем для теории и практики не меньший интерес представляет исследование растворимости в указанных и других подобных взаимных системах без добавки других примесей (кислот, оснований или солей). В связи с этим была поставлена цель: исследовать растворимость и физико-химические свойства насыщенных растворов в псевдотройных водно-солевых системах, включающих хорошо растворимые молибдаты и вольфраматы щелочных металлов и соли аммония (NH_4Cl, NH_4NO_3 и др.). Литературных сведений о таких системах нет, кроме одной работы [7], в которой показано, что в системе Na_2WO_4–NH_4Cl–HCl–H_2O при 25 °С и pH = 7 в результате обменной реакции образуется одно соединение – двойной паравольфрамат аммония и натрия состава $4(NH_4)_2O\cdot Na_2O\cdot 12WO_3\cdot 13H_2O$. Исследование растворимости в псевдотройной системе Li_2WO_4–NH_4Cl–H_2O при 25 °С проводится впервые авторами настоящей статьи. В литературе нет данных по растворимости нормального

вольфрамата лития. Наши данные [8] по растворимости Li_2WO_4 (40,3 масс. %) воспроизводятся тоже не на достаточно хорошем уровне в связи с тем, что процесс его растворения идет медленно, и по мере приближения к насыщению он все сильнее замедляется. Поэтому для получения насыщенного раствора при 25 °С требуется много времени – больше 3 месяцев при ежедневном непрерывном перемешивании.

Экспериментальная часть. Для исследования системы в качестве исходных веществ брались дважды перекристаллизованные вольфрамат лития марки «чда» и хлорид аммония марки «хч» с содержанием основных веществ 99,91 масс. % Li_2WO_4 и 99,98 масс. % NH_4Cl. Растворимость в системе изучена методом «остаточных концентраций» И.В. Тананаева [9, 10]. Для этого заранее готовились отдельно насыщенные растворы вольфрамата лития и хлорида аммония. Для получения насыщенного раствора вольфрамата лития в воде растворялась соль при температуре 90–98 °С при непрерывном перемешивании в течение 14 часов, и затем раствор с осадком выдерживали в термостате при 25 °С 5 суток для достижения полного равновесия в системе. После определения растворимости и физико-химических свойств исходных солей проводилось исследование растворимости в псевдотройной системе $LiWO_4$–NH_4Cl–H_2O при 25 ± 0,1 °С. Для этого в 9 стеклянных реакционных сосудиках с стеклянными мешалками и масляным затвором вводилось по 200 мл смеси исходных насыщенных растворов Li_2WO_4 и NH_4Cl в объемных отношениях: 9:1; 8:2; 7:3; 6:4; 5:5;4:6; 3:7; 2:8 и 1:9. Равновесие в системе достигалось в зависимости от состава исходной смеси через 2–5 суток при непрерывном перемешивании в дневное время. Анализы жидкой фазы, «остатков» и отмытых и высушенных на воздухе при 25 °С твердых фаз проводились на WO_3 гравиметрическим методом [11], Li_2O – объемным периодатным и пламенно-фотометрическим методами [12], NH_3 – методом Кьельдаля [13] и Cl^- – методом обратного титрования по Фольгарду [10] после удаления из раствора WO_4^{2-} осаждением в виде $CaWO_4$ раствором нитрата кальция.

Состав твердых фаз определяли по результатам химического анализа «остатков» и отмытых твердых фаз. Определение физико-химических свойств насыщенных растворов системы проводилось, как показано в работе [7].

Растворимость в системе Li_2WO_4–NH_4Cl–H_2O при 25 °С. Результаты исследования растворимости в псевдотройной системе Li_2WO_4–NH_4Cl–H_2O при 25 °С методом «остаточных концентраций» представлены на рис. 1. На рис. 1 по оси абсцисс отложен состав смеси насыщенных растворов Li_2WO_4 и NH_4Cl, выраженный в объемных процентах, а по оси ординат – остаточная концентрация (в кмоль-экв/м^3) компонентов (Li_2O, NH_3, Cl^-, WO_3) в растворах.

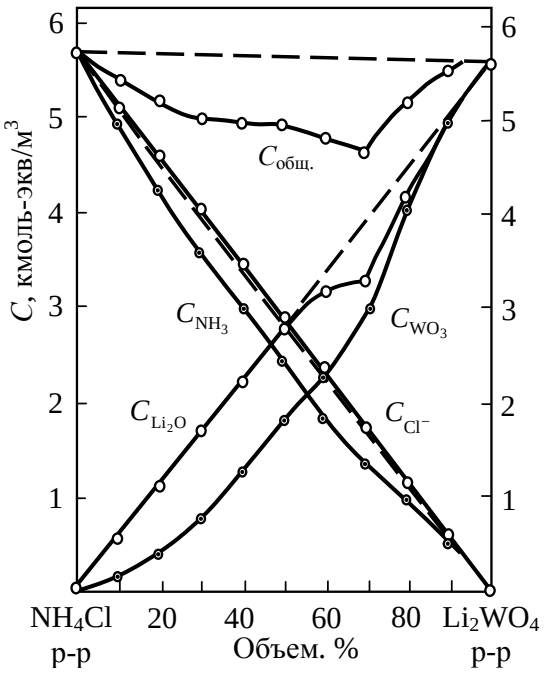


Рис. 1. Растворимость в псевдотройной системе Li_2WO_4–NH_4Cl–H_2O при 25 °С

Как показывают эти данные, систему Li_2WO_4–NH_4Cl–H_2O невозможно представить как обычную взаимную четвертную систему NH_4^+, $Li^+||Cl^-$, WO_4^{2-}–H_2O, т.к. не все ионы, входящие в указанные соли, сохраняют свою индивидуальную целостность в процессе взаимодействия компонентов системы вследствие гидролитического разложения вольфрамата аммония с выделением аммиака и образованием паравольфрамата аммония (ПВА) или двойного паравольфрамата аммония и лития.

Эти системы можно представить как пятикомпонентную систему Li_2O–WO_3–NH_3–HCl–H_2O, состав которой ограничен плоскостью сечения Li_2WO_4–NH_4Cl–H_2O изотермической пространственной диаграммы состояния этой системы.

Взаимодействие вольфрамата лития с хлоридом аммония в насыщенных растворах системы можно представить в виде упрощенной схемы:

$$m\mathrm{Li_2WO_4} + 2(m-x)\mathrm{NH_4Cl} \leftrightarrow x\mathrm{Li_2O}\cdot y(\mathrm{NH_4})_2\mathrm{O}\cdot m\mathrm{WO_3}\cdot dq + \\ + 2(m-x)\mathrm{LiCl} + 2(m-x-y)\mathrm{NH_3} + (m-x-y)\mathrm{H_2O}. \quad (1)$$

В зависимости от состава исходной смеси насыщенных растворов Li_2WO_4 и NH_4Cl кристаллизуются в паравольфрамат аммония (ПВА), двойные паравольфраматы лития и аммония, двойные паравольфраматы лития и аммония или двойные нормальные вольфраматы лития и аммония.

При добавлении к насыщенному раствору NH_4Cl все возрастающего количества насыщенного раствора Li_2WO_4 вначале кристаллизуется только ПВА до точки эквивалентности (до точки пересечения кривых концентраций Cl^- и Li_2O, отвечающей 50,94 объем. % Li_2WO_4 (р-р). Процесс взаимодействия вольфрамата лития с хлоридом аммония, протекающий в этом интервале состава системы, выражается уравнением:

$$12\mathrm{Li_2WO_4}+24\mathrm{NH_4Cl} \leftrightarrow 5(\mathrm{NH_4})_2\mathrm{O}\cdot 12\mathrm{WO_3}\cdot 6\mathrm{H_2O}+24\mathrm{LiCl}+14\mathrm{NH_3}+\mathrm{H_2O}. \quad (2)$$

При 50,94 объем. % Li_2WO_4 (р-р) состав твердой фазы отвечает формуле $Li(NH_4)_9W_{12}O_{41}\cdot 6H_2O$.

Следовательно, для выделения ПВА, не содержащего лития, необходим небольшой избыток NH_4Cl – несколько больше, чем это требуется по уравнению (2). При дальнейшем увеличении количества Li_2WO_4 в системе последовательно, с возрастающим содержанием лития образуются вышеуказанные изополивольфраматы лития и аммония. От 50,94 до 70 объем. % Li_2WO_4 (р-р), вероятно, в осадках доминируют двойные дивольфраматы, а от 70 до 90 объем. % Li_2WO_4(р-р) образуются двойные ортовольфраматы лития и аммония.

Степень осаждения WO_3 из растворов в виде указанных твердых фаз уменьшается от 72,8 % при 10 объем. % Li_2WO_4 (р-р) до 1,5 % при 90 объем. % Li_2WO_4 (р-р).

Ионы хлора не принимают участие в обменной реакции и остаются в растворах; кривая («остаточной») концентрации Cl^- незначительно отклоняяется от аддитивной прямой в соответствии с изменением состава исходной смеси растворов. Ионы лития также остаются в растворах до точки эквивалентности, после чего осаждаются частично (в составе) вместе с образующимися твердыми фазами.

Общая (суммарная) концентрация ($C_{общ}$) в кмоль-экв/м^3 растворов уменьшается, как показано на рис. 1, при увеличении содержания Li_2WO_4 в растворах до 70 объем. %, при котором достигается минимальная общая концентрация, а затем увеличивается до насыщенного раствора Li_2WO_4.

Диаграмма растворимости в системе (рис. 1) позволяет рассчитать количество остающихся в растворах и переходящих в осадок компонентов и состав образующихся осадков твердых фаз.

Физико-химические свойства насыщенных растворов в системе Li_2WO_4–NH_4Cl–H_2O при 25 °С. Определены плотность (ρ), показатель преломления (n_D), динамическая вязкость (η), поверхностное натяжение (σ), удельная электропроводность (ϰ) и pH насыщенных растворов системы, и на основе полученных экспериментальных данных рассчитаны изотермические кривые мольного объема (V), кинематической вязкости (γ), эквивалентной (λ) и приведенной (λη) электропроводности растворов системы. Результаты исследования этих свойств растворов системы представлены на рис. 2 и 3.

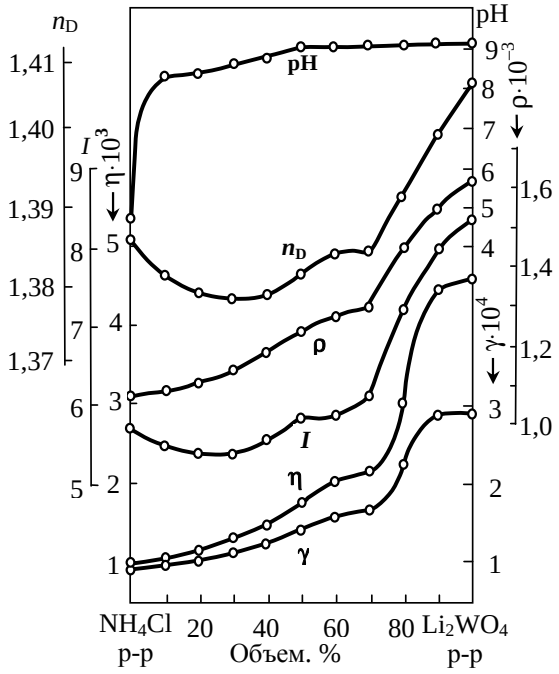


Рис. 2. Изотермы (25 °С) плотности (ρ), показатель преломления (n_D), pH, ионной силы (*I*), динамической (η) и кинематической (γ) вязкости растворов в системе Li_2WO_4–NH_4Cl–H_2O при 25 °С

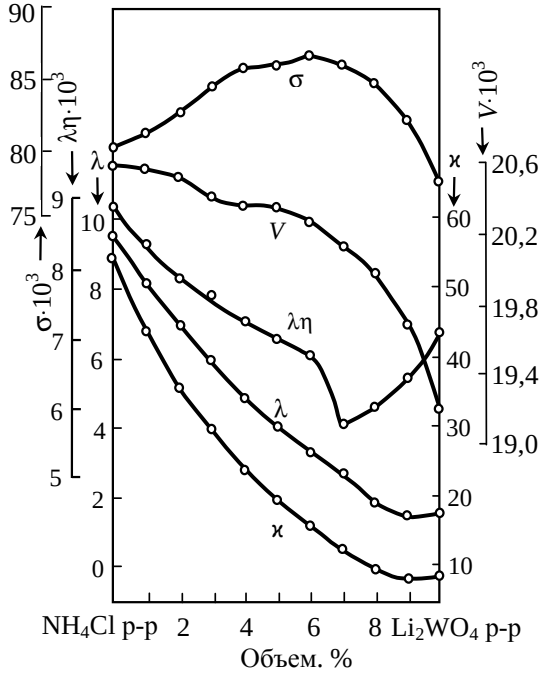


Рис. 3. Изотермы (25 °С) поверхностного натяжения (σ), мольного объема (*V*), удельной (ϰ), эквивалентной (λ) и приведенной (λη) электропроводности насыщенных растворов в системе Li_2WO_4–NH_4Cl–H_2O

Все эти свойства изменяются в соответствии с изменением состава растворов и характера взаимодействия компонентов в системе. Переходы границ областей кристаллизации твердых фаз системы отражаются на изотермах этих свойств более или менее четко выраженными точками излома кривых в виде точек перегиба, самоприкосновения или узловой точки.

Более симбатно с изменением растворимости в системе (в масс. %) изменяются плотность, показатель преломления, вязкость и ионная сила растворов. Кроме того, на виде изотерм показателя преломления и ионной силы, которые однотипны, отражается также изменение числа частиц (ионов) в растворах. На характер изменения вязкости растворов доминирующее влияние оказывает увеличение в растворах концентрации ионов Li^+и WO_4^{2-}, обладающих относительно ионов Cl^- и NH_4^+ значительно большей положительной гидратацией. Вязкость же растворов, в свою очередь, оказывает сильное доминирующее влияние на характер изменения удельной и эквивалентной электропроводностей растворов, которые уменьшаются непрерывно, резко с увеличением содержания Li_2WO_4 в растворах.

На изотермах удельной и эквивалентной электропроводностей слабо выделяются точки перегиба, соответствующие границам областей кристаллизации твердых фаз в системе.

После устранения влияния вязкости на изотерме приведенной электропроводности появляется резко выраженный минимум, отвечающий переходу в область кристаллизации двойных ортовольфраматов лития и аммония при 70 объем. % Li_2WO_4 (р-р). Мольный объем растворов уменьшается также непрерывно при увеличении содержания Li_2WO_4 в растворах. На изотерме мольного объема очень слабо выделяются точки перегиба, отвечающие границам областей образования твердых фаз.

Поверхностное натяжение, в отличие от перечисленных свойств, изменяется наглядно в соответствии с увеличением числа полимеризованных (ассоциированных) частиц в растворах. pH растворов вначале резко увеличивается от 4,7 для насыщенного раствора NH_4Cl до 8,3 при 10 объем. % Li_2WO_4(р-р), после чего изменяется мало (до 9,2 для насыщенного раствора Li_2WO_4), сохраняя буферность.

Таким образом, результаты исследования совокупности указанных свойств растворов подтверждают характер взаимодействия компонентов в системе, установленной методом растворимости.

Выводы

1. Изучена растворимость в псевдотройной системе Li_2WO_4–NH_4Cl–H_2O при 25 °С. В результате взаимодействия вольфрамата лития с хлоридом аммония в насыщенных водных растворах при увеличении содержания Li_2WO_4 последовательно образуются твердые фазы: паравольфрамат аммо-

ния, двойные паравольфраматы, дивольфраматы и ортовольфраматы лития и аммония. Для выделения чистого паравольфрамата необходим небольшой избыток NH_4Cl.

2. Определены плотность, показатель преломления, вязкость, поверхностное натяжение, электропроводность и pH растворов. Рассчитаны изотермы ионной силы, мольного объема, кинематической вязкости, эквивалентной и приведенной электропроводности растворов системы. Изменения этих свойств закономерно отражают изменение состава растворов и характера взаимодействия компонентов в системе.

Библиография

1. Мохосоев М.В. Химия редких элементов. Ч. I. Молибдаты и вольфраматы. Донецк, 1971. С. 27–72.

2. Мохосоев М.В., Шевцова Н.А. Состояние ионов молибдена и вольфрама в водных растворах. Улан-Удэ: Бурятское кн.из-во, 1977. С. 132–154.

3. Розанцев Г.М., Кривобок В.И., Мохосоев М.В. О закономерностях образования и свойствах вольфраматов цинка и кадмия // Химия и технология и природное сырье молибдена и вольфрама. Улан-Удэ, 1978. С. 63–86.

4. Розанцев Г.М., Кривобок В.И., Мохосоев М.В. О закономерностях образования и свойствах аквополивольфраматов редкоземельных элементов // Химия соединений Mo(VI) и V(VI). Новосибирск,. 1979. С. 24–45.

5. Розанцев Г.М., Кривобок В.И., Мохосоев М.В. О состоянии гетерополианионов Mo(V) и W(VI) в водных растворов // Химия соединений Mo(VI) и V(VI). Новосибирск,. 1979. С. 98–119.

6. Мохосоев М.В., Алексеев Ф.II., Бутуханов В.Д. Двойные молибдаты и вольфраматы. Новосибирск: Наука, 1981. С. 137

7. Шапиро К.Я., Юркевич Ю.И., Кулакова В.В. Тсследование растворимости в системе Na_2Wo_4–NH_4Cl–HCl–H_2O // Журн. неорган. химии. 1965. Т. 10, № 4. С. 961.

8. Каров З.Г., Шапиро К.Я., Шаваев М.И., Игнатюк Л.С. Исследование гетерогенного равновесия в системе Li_2CO_3–Li_2WO_4–H_2O при 25 °С методами физико-химического анализа // Химия и технология молибдена и вольфрама. Нальчик, 1974. Вып. 2. С. 219.

9. Тананаев И.В., Глушкова М.А., Сейфер Г.Б. Химия редких элементов. М.: АН СССР, 1954. Вып. 1. С. 60.

10. Маргулис Е.В. Определение состава твердой фазы в гетерогенных системах методом остаточных концентраций // Журн. неорган. химии. 1967. Т. 12, № 7. С. 1897.

11. Бусев А.И., Иванов В.М., Соколова Т.А. Аналитическая химия вольфрама. М.: Наука, 1976. С. 93.

12. Полуэктов Н.С., Мешкова С.Б., Полуэктова Е.Н. Аналитическая химия лития. М.: Наука, 1975. С. 85.

13. Кольтгоф И.М., Стенгер В.А. Объемный анализ. Т. 2. М.-Л.: Госхимиздат, 1952. С. 209, 321.

УДК 678

СВОЙСТВА СЛОИСТОСИЛИКАТНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИАМИДА-6 И МОДИФИЦИРОВАННОГО МОНТМОРИЛЛОНИТА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ IN SITU

Цурова А.Т., Мамхегов Р.М., Лигидов М.Х.

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

tsurova ashat@yandex.ru

В статье описаны структура и свойства полимерных нанокомпозитов, полученных методом in situ на основе полиамида-6 и модифицированного монтмориллонита. Показана способность полиамида-6 совмещаться с органоглинами различной природы. Установлено, что получение слоистосиликатных в процессе синтеза полиамида-6 позволяет повысить эксфолиацию наночастиц, что приводит к повышению физико-механических и реологических свойств.

Ключевые слова: полиамид-6, монтмориллонит, огнестойкость, органоглина, нанокомпозиты.

PROPERTIES OF THE LAYERED SILICATE NANOCOMPOSITES BASED ON POLYAMIDE-6 AND A MODIFIED MONTMORILLONITE OBTAINED BY THE METHOD IN SITU

Tsurova A.T., Mamkhegova R.M., Ligidov M.H.

Kabardino-Balkarian State University

This paper describes the structure and properties of polymer nanocomposites obtained by the method in situ on the basis of polyamide-6 and modified montmorillonite. Demonstrated the ability of the polyamide-6 combined with organoclays of different nature. It is found that obtaining of layered silicate in the synthesis of polyamide-6 improves exfoliation of nanoparticles, resulting in increased physical and mechanical and rheological properties.

Keywords: polyamide-6, montmorillonite, fire resistance, organoclay nanocomposites.

Введение. Посредством введения наночастиц органоглины в полимерную матрицу удается улучшить термическую стабильность и механические свойства полимеров. Достигается это благодаря объединению комплекса свойств органического (легкость, гибкость, пластичность) и неорганического (прочность, теплостойкость, химическая устойчивость) материалов [1–3]. Структура и комплекс физико-химических и механических свойств слоистосиликатных нанокомпозитов в значительной степени зависит от совместимости неорганического и органического компонентов. Для улучшения совместимости полимера и глинистого материала последний обычно модифицируют, предварительно переводя его в органоглину. Также наблюдается прямая зависимость между полярностью полимера и его способностью совмещаться со слоистыми силикатами.

Полиамид-6 является одним из нескольких полимеров, которые легко образуют нанокомпозиты с высокой степенью эксфолиации [4]. Создание композитов с эксфолиированной структурой зависит от многих факторов, например, от способа получения нанокомпозита, от природы глины и т.д. [5].

Свойства нанокомпозитов на основе ПА-6 и модифицированного ММТ и их получение методом смешения в расплаве были описаны в наших предыдущих работах [6–8]. Показано, что введение в полимерную матрицу органомодифицированных слоистых силикатов в количестве от 10 до 30 масс. % приводит к изменению основных физико-механических свойств исходного полимера: увеличению прочности при растяжении, сжатии, изгибе и изломе [9, 10]. Для получения полимерных нанокомпозитов в промышленных масштабах экструзионный метод является наиболее предпочтительным, требующим меньших затрат на сырье и обслуживание технологической схемы [11], однако метод in situ позволяет получать нанокомпозиты эксфолиированной структуры с бóльшим содержанием органомодифицированного слоистого силиката, чем в случае смешения в расплаве. Получение полимерного нанокомпозита в процессе синтеза методом in situ заключается в интеркалировании мономера в слои глины. Мономер мигрирует сквозь галереи органоглины, и полимеризация происходит внутри слоев [5, 11].

В данной статье приведены результаты исследования нанокомпозитов на основе ПА-6 и модифицированного ММТ, полученные методом in situ.

Методы исследования. Нанокомпозиты получали в процессе синтеза полиамида 6. В качестве органоглины использовали монтмориллонит месторождения Герпегеж, модифицированный акрилатом гуанидина и алкилбензиламмоний хлоридом.

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

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

Для определения модуля упругости на изгиб применяли универсальную испытательную машину GT-2000, соответствующую ГОСТ 4648-71. Образцы для определения модуля упругости на изгиб готовились методом литья под давлением брусков размером 4×6×15 мм.

Определение прочности при разрыве и относительного удлинения при растяжении проводили на испытательной машине GT-2000, соответствующей ГОСТ 4648-71, с постоянной скоростью и регистрировали приложенную нагрузку и удлинение.

Горючесть материала исследовали по ГОСТ 21207-81 и UL-94.

Обсуждение результатов. Физико-механические свойства полиамид-6/слоистосиликатных нанокомпозитов, полученных методом in situ приведены в табл. 1.

Таблица 1

Физико-механические свойства полиамид-6/слоистосиликатных нанокомпозитов, полученных методом *in situ*

№	Составы	Ударная вязкость, Дж/м^2	Предел текучести, МПа	ПТР, г/10 мин	Твердость по Шору,1/15 с	Модуль упругости при изгибе, МПа	Прочность при разрыве, МПа	Модуль упругости при растяжении, МПа (1/10)мм	[η], дл/г
1	ПА-6 (синтез)	50120/ 2050	52	16,2	59,6	1750	48	1320/1370	1,4
2	ПА-6 синтез.+ММТ+ 10 % АГ	Н.р./4863	60	22,36	63/57	1768	57	1490/1524	1,6
3	ПА-6+ММТ+ 30 % КАТ	Н.р./8825	63	21,87	62/56	1941	62	1521/1572	1,8

Как видно из таблицы, нанокомпозиты, полученные методом in situ, обладают повышенными деформационно-прочностными свойствами по сравнению с полиамидом-6, синтезированным в аналогичных условиях. Такое повышение прочностных свойств связано с более благоприятными условиями для образования наноструктур в процессе синтеза полимера по сравнению со смешением в расплаве. Благодаря большей степени эксфолиации наполнителя при полимеризационном наполнении формируется более сильное адгезионное взаимодействие между матрицей и наполнителем, что подтверждается увеличением вязкости, свидетельствующим о преобладании в нанокомпозитах эксфолиированных силикатных пластин. Образование эксфолиированного нанокомпозита подтверждается также данными рентгеноструктурного анализа (рис. 1).

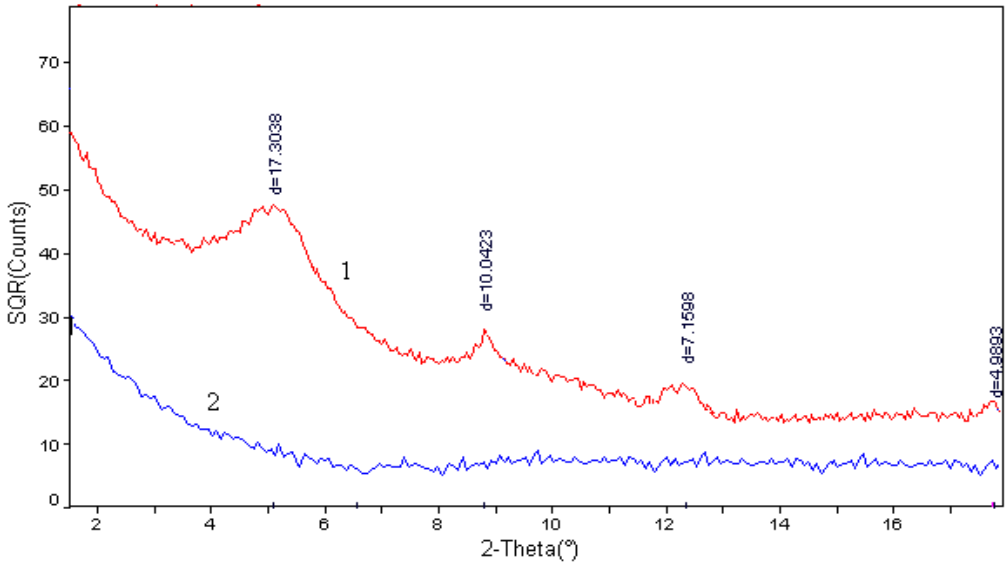


Рис. 1. Рентгенодифрактограмма органоглины (1),
нанокомпозита ПА-6/ММТ+10 %АГ (2), полученного методом in situ

Снижение воспламеняемости и горючести полимеров, создание пожаробезопасных материалов является актуальной проблемой, требующей постоянного внимания и неотложного решения. Поэтому важно было изучить влияние полученных органоглин на огнестойкость нанокомпозитов на основе ПА-6. В табл. 2 приведены результаты исследования кислородного индекса и времени затухания по американскому стандарту UL 94.

Исследование стойкости к горению полученных композитов согласно стандарту UL 94 показали, что они относятся к категории V0 и V1 – трудногорючие материалы.

Следует отметить, что полученные нанокомпозиты не поддерживают распространение фронта горения при нормальных условиях и не образуют горящих капель. При этом наилучшие свойства проявляет нанокомпозит с монтмориллонитом, модифицированным 30 % КАТ.

Таблица 2

Кислородный индекс и горючесть полиамид-6/слоистосиликатных
нанокомпозитов, полученных методом in situ

Образец	Кислородный индекс, %	Время затухания, с
ПА-6(исходн.)	21	40
ПА-6 синтез.+ММТ+30 % КАТ	23	7
ПА-6 синтез.+ММТ+АГ 10 %	23	8

На основании проведенных исследований разработаны новые полиамид-6/слоистосиликатные нанокомпозиты с повышенными значениями физико-механических свойств и огнестойкости, которые можно рекомендовать к использованию в производстве материалов конструкционного назначения.

Библиография

1. Головин Ю.И. Нанотехнологическая революция стартовала // Природа. 2004. № 1. С. 146–149.

2. Магомедов Г.М., Хаширова С.Ю., Магомедов М.Р., Магомедов Р.М. Релаксационные и механические свойства нанокомпозитов на основе метакрилат гуанидина и монтмориллонита: материалы VI Международной научно-практической конференции. 2010. С. 299–304.

3. Борукаев Т.А., Слонов А.Л., Мусов И.В., Жанситов А.А., Хаширова С.Ю., Микитаев А.К. Термические свойства полиэтилентерефталата, модифицированного слоистыми силикатами: материалы X Международной научно-практической конференции. Нальчик, 2014. С. 47–49.

4. Шахмурзова К.Т., Бесланеева З.Л., Бесланеева А.Х., Мдиванова И.Р., Хаширова С.Ю. Полимерные нанокомпозиты на основе полиамида-6: материалы VIII Всероссийской научно-практической конференции молодых ученых. Нальчик, 2013. С. 99–100.

5. Giannelis E.P., Krishnamoorti R., Manias E. Advances in Polymer SciencePolym // Phys. 2000. V. 38. P. 1564.

6. 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 полиамида-6/слоистосиликатных нанокомпозитов // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. 2014. Т. 4, № 5. С. 76–81.

7. Цурова А.Т., Бесланеева З.Л., Шахмурзова К.Т., Хаширова С.Ю. Композиционные материалы на основе полиамида-6 и органомодифицированных слоистых силикатов // Перспектива-2013: материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. Нальчик, 2013. Т. II. С. 161.

8. Цурова А.Т., Мдиванова И.Р., Шахмурзова К.Т., Бесланеева З.Л., Хаширова С.Ю. Разработка огнестойких композиций на основе полиамида-6 // Перспектива-2013: материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. Нальчик, 2013. Т. II. С. 213.

9. Цурова А.Т., Бесланеева З.Л., Пахомов С.И., Шогенов В.Н., Жанситов А.А., Хаширова С.Ю. Физико-механические свойства новых слоистосиликатных нанокомпозитов на основе полиамида-6 и гуанидинсодержащих органоглин // Материалы X Международной научно-практической конференции. Нальчик, 2014. С. 277.

10. Цурова А.Т., Хаширова С.Ю., Долбин И.В., Микитаев А.К. Кон-калориметрическое исследование огнестойкости полиамид-6/слоистосиликатных нанокомпозитов // Химия: состояние, перспективы развития: материалы научно-практической конференции. ЧГПИ. 2014. С. 75.

11. Fomes T.D., Paul D.R. Formation and properties of nylon 6 nanocomposites // Polimeros. V. 13, N 4. Sao Carlos Oct.–Dec. 2003. P. 93–96.

УДК 669.017

СОЗДАНИЕ КОНЦЕНТРАТОВ КРАСИТЕЛЕЙ ДЛЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

[1]Чуков Н.А.[*], [2]Микитаев М.А.

Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова
ООО «Макполимер»

[*]chucov83@mail.ru

В работе представлена схема разработки таких суперконцентратов красителей. Рассмотрены вопросы составления технического задания, смешения пигментов и выбора полимерной матрицы.

Ключевые слова: полимерные материалы, пигменты, красители, концентраты красителей.

PREPARATION MASTERBATCH FOR POLYMER MATERIAL

[2]Chukov N.A., [1]Mikitaev M.A.

[1]Kabardino-Balkarian State University
[2]Ltd Makpolymer

Polymer coloring is an actual problem polymer industry. Currently, most of the polymers dyed in the mass by means of masterbatches. This paper presents a scheme of the development of such masterbatches. The questions of preparation of the technical project, mixing pigments and choice of the polymer matrix to concentrate.

Keywords: polymeric materials, pigments, colorants, masterbatch.

При изготовлении изделий повседневного спроса из полимерных материалов часто возникает проблема их окрашивания. Удачный выбор цвета изделия потребительских товаров может способствовать конкурентному преимуществу. В связи с этим требования к цвету изделий могут меняться довольно часто, например, под веянием моды. Вместе с тем создание концентратов для окрашивания полимерных материалов сопряжено с определенными трудностями. Уже описание необходимого заказчику цвета является довольно сложной задачей. Это связано с тем, что восприятие цвета субъективно и зависит от множества внешних факторов в числе которых могут быть различия в источниках света, углах наблюдения, фона, контраста, индивидуальных различиях чувствительности глаз и многих других. Важными факторами при создании концентратов красителей являются такие характеристики как тип окрашиваемого полимера, его прозрачность, режим переработки, наличие модифицирующих добавок, структура поверхности готового изделия и многие другие. Таким образом, создание концентратов для окрашивания полимерных материалов является актуальной научно-технической задачей.

Первым этапом создания концентрата красителя является количественное описание подбираемого цвета. Наилучшим вариантом является измерение цвета эталона, предоставленного заказчиком с помощью спектрофотометра с получением пригодных для анализа координат необходимого цвета в одном из стандартных цветовых пространств. Также возможно согласование подбираемого цвета по цветовой модели Пантон или координат одного из стандартных цветовых пространств. В последнем случае вместе с координатами необходимо подробное описание режима измерения, при котором они были получены.

На практике мы предпочитаем использовать количественное описание цвета в стандартном цветовом пространстве L*c*h. Цветовое пространство Lch основано на системе Манселла (рисунок) и описывает цвет по совокупности трех характеристик: светлота (координата L), насыщенность (координата c) и цветовой тон (координата h). Это пространство можно представить как цилиндр, по окружности которого располагаются цветовые тона, удаление от центра характеризует насыщенность, а высота светлоту.

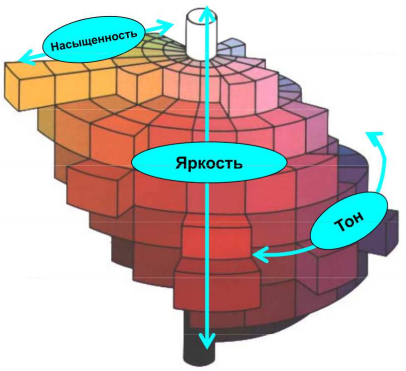


Рисунок. Цветовая система Манселла

Исходя из типа полимера изделия, условий его переработки и эксплуатационных требований к изделию из палитры цветов выбираются пигменты, которые могут быть использованы для подбора необходимого цвета. На этом этапе необходимо учитывать соответствие пигментов требованиям термостойкости, термостабильности, способности к диспергированию и совместимости между собой и полимером изделия, наличием или отсутствием тяжелых металлов, прозрачностью и многими другими характеристиками, что значительно ограничивает выбор пригодных к использованию в данном случае пигментов. В большинстве случаев оптимально подобранный цвет содержит четыре-пять пигментов [1].

Из возможных к использованию в данном случае пигментов выбиралась пара, смешением которой возможно получение необходимого цветового тона. В связи с тем, что принцип аддитивности не всегда выполняется при смешении двух и более пигментов [2] по экспериментальным данным строится калибровочная кривая, с помощью которой задается цветовой тон смешиваемых пигментов. Получение необходимой насыщенности цвета достигается введением в рецептуру третьего пигмента. Предпочтительным выбором для такой корректировки является пигмент, находящийся в цветовом кольце диаметрально подобранному цветовому тону. Изменение светлоты достигается добавлением в рецептуру белого или черного пигмента. Введение в рецептуру каждого нового пигмента требует построения новых калибровочных кривых по экспериментальным данным и корректировки цветового тона, полученного смешением пары первоначальных пигментов. Из-за того, что цвет некоторых пигментов может несколько изменяться в зависимости от присутствия и концентрации других пигментов, для достижения нужного цвета часто требуется несколько попыток подбора рецептуры их смеси.

После подбора рецептуры смеси пигментов возникает вопрос выбора полимерного носителя. Использование в качестве носителя полимера, несовместимого с полимером изделия, может привести к драматическому снижению механических характеристик. Хорошим выбором в качестве основы для концентратов красителей могут быть парафины. Однако в некоторых случаях они могут привести к проблемам в готовом изделии. Например, может возникнуть проскальзывание шнека экструдера, миграция пигмента на поверхность изделия, слабая адгезия при трафаретном окрашивании и некоторые другие негативные эффекты [1]. При выборе основы для концентрата красителя следует учитывать температурный режим изготовления изделия. Концентрат красителя должен плавиться вблизи или ниже температуры плавления полимера изделия. Также для хорошего диспергирования пигмента вязкость концентрата красителя должна быть ниже вязкости полимера, в который он вводится. Этого можно достичь, используя в качестве полимерного носителя концентрата низкомолекулярных марок полимеров, введением в концентрат красителя пластификаторов или снижением концентрации пигмента.

Смешение полученной смеси пигментов с выбранным полимером основы может производиться на любом оборудовании, предназначенном для получения композитов. Чаще всего для этих целей используются одно- и двухшнековые экструдеры. Они способны обеспечить дисперсионное смешение при больших скоростях сдвига, необходимых для получения качественных концентратов, способны к компаундированию большинства видов полимеров, имеют готовые технологические решения для получения концентратов красителей в удобной для дальнейшего использования форме.

Библиография

1. Производство окрашенных пластмасс / под ред. Р.А. Чарвата / пер. с англ. СПб.: Научные основы и технологии, 2009. 400 с.

2. Mark Maes, Advanced Color Formulation // Colourplace Conference. Manchester, 1996. N 40(2). P. 12.

УДК 541.64:661.634

ФОТОСТАБИЛИЗАЦИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ ЦИКЛОГЕКСИЛФОСФОНОВОЙ КИСЛОТОЙ И ЕЕ КАЛИЕВЫМИ СОЛЯМИ

Шаов А.Х.*, Борукаев Т.А., Хараев А.М., Шустов Г.Б., Шетов Р.А., Хакяшева Э.В.

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

***ah_shaov@mail.ru**

Методом фотостарения с последующим определением показателя текучести расплава были исследованы полиэтилен высокой плотности и композиции на его основе с содержанием различных концентраций циклогексилфосфоновой кислоты и ее калиевых солей.

Ключевые слова: полиэтилен высокой плотности, фотостабилизация, циклогексилфосфоновая кислота, циклогексилфосфонаты калия.

PHOTO STABILIZATION OF POLYETHYLENE OF HIGH DENSITY CYCLE PHOSPHONIC ASIDE AND HER POTASSIUM SALTS

Shaov A.Kh., Borukaev T.A., Kharaev A.M., Shustov G.B., Shetov R.A., Khacyasheva E.V.

Kabardino-Balkarian State University

The method of photo ageing with the subsequent definition of a parameter of fluidity melt investigated polyethylene of high density and a composition on his basis with the contents of various concentration cyclohexyl phosphonic acid and her potassium salts.

Keywords: polyethylene of high density, photo stabilization, cyclohexyl phosphonic acid, potassium salts phosphonic acid.

Известно, что под действием солнечного света, высокой температуры, кислорода воздуха в полимерных материалах и изделиях из них протекают процессы деструкции, объем, и скорость которых зависят от интенсивности воздействия окружающей среды. Для предотвращения деструкции используются термостабилизаторы, антиоксиданты и светостабилизаторы.

Светостабилизаторы представляют собой вещества, способные вступать в физические и химические реакции с продуктами разложения макромолекул. Процесс светостабилизации предполагает подавление или замедление ответственных за разложение реакций. Продление жизни изделий на основе полиэтилена высокой плотности является важной экологической задачей, т.к. реализация данного подхода сможет заметно снизить экологическую нагрузку на окружающую среду за счет снижения отходов данного вида термопластов. Указанную цель можно достигнуть введением различных добавок в полиэтиленовые пластические массы в процессе их изготовления. Обратная задача – ускорение фотодеструкции – также может служить подходом к решению экологической проблемы – утилизации отходов полимерных материалов.

В настоящей работе изучен характер влияния некоторых органических производных четырехкоординированного фосфора на основе циклогексилфосфоновой кислоты на фотостабильность полиэтилена высокой плотности.

Фотостарение полимерных образцов проводили в устройстве для облучения (везерометре) согласно ГОСТ 11279.2-83. В везерометр исследованные образцы в виде полосок размером 100×10×1 мм устанавливали на наружной стороне вертикального цилиндрического барабана, вращающегося вокруг УФ-лампы. Облучение образцов проводили при температуре 40 ºС и длине волны $\lambda \geq 300$ нм (источник – ртутная лампа). Известно [1–3], что облучение в течение 100 ч в везерометре эквивалентно приблизительно одному году экранирования в природных условиях. Данный факт может быть использован в качестве индикатора утилизируемости полимерных отходов в естественных условиях.

Изменение реологических свойств исходного полиэтилена высокой плотности и композиций на его основе определяли через 15, 30 и 45 суток экспозиции.

Оценку эффективности стабилизации расплава ПЭВП и композиций на его основе проводили по изменению значений ПТР, M_w и M_n после однократного экструдирования образцов. Смешивание

ингредиентов и гомогенизация композиционных материалов осуществляли на лабораторном экструдере «Betol» (Великобритания).

Показатель текучести расплава (индекса расплава, IR) для ПЭВП и композиций на его основе определяли на автоматическом капиллярном вискозиметре типа ИИРТ-А при температуре 190 ºС и нагрузках 2,16 и 21,6 кг (ГОСТ 11645-73), а вычисления проводили по формуле ПТР = $(m_{ср.} \times \tau_o)/\tau$, где τ_o – 600 с – стандартное время испытаний для полиэтилена; τ – время истечения расплава в эксперименте; $m_{ср.}$ – средняя масса из трех измерений.

Значения среднемассовой молекулярной массы M_w и среднечисловой молекулярной массы M_n определяли по соотношениям, известным в литературе [4]:

$$\lg M_w / M_n = \lg 0{,}0275 + 1{,}44 \lg(\mathrm{IR}^{190}_{21,6} / IR^{190}{}_{2,16}),$$

где $\mathrm{IR}^{190}_{2,16}$ – значение индекса расплава при температуре 190 °С и нагрузке 2,16 кг, $\mathrm{IR}^{190}_{21,6}$ – значение индекса расплава при температуре 190 °С и нагрузке 21,6 кг.

После экспозиции в течение запланированного времени определяли характер изменения показателя текучести расплава, среднемассовой молекулярной массы и среднечисловой молекулярной массы образцов. Полученные экспериментальные результаты приведены в табл. 1–6.

Как видно из табл. 1 исходный полиэтилен после 15-суточной экспозиции показал более чем в 3 раза высокие значения ПТР. Данный факт говорит о серьезной степени деструкции полимера. При использовании Тинувина-622 [Poly(4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidineethanol-alt-1,4-butanedioic acid)] – промышленного фотостабилизатора для полиолефинов – в количестве 0,05 % деструкция ПЭВП проходит только на 8 %. Введение в полиэтилен Тинувина в количестве 0,1 % полностью предохраняет полиэтилен от фотодеструкции в течение 15 суток. Добавка 0,3 % данного стабилизатора в полиэтилен приводит к снижению деструкции на 18 %. Но переход к 0,5 %-й концентрации Тинувина существенно (в 3,5 раза) увеличивает фотодеструкцию (ФД) полиэтилена высокой плотности.

Изложенное означает, что оптимальной концентрацией данного фотостабилизатора по отношению к ПЭВП при 15-суточной экспозиции является его дозировка в 0,1 %. Такая композиция будет стабильна в естественных условиях в течение 3,5 лет.

Таблица 1

Результаты фотостарения композиций на основе ПЭВП и ФОС
при экспозиции в течение 15 суток

№ п/п	Состав композиции	ПТР, 2,16 кг, г/10 мин	ПТР, 21,6 кг г/10 мин
1	ПЭВП	0,070/0,224	8,29/10,5
2	ПЭВП+0,05 % Тинувина-622	0,023/0,029	6,70/5,10
3	ПЭВП+0,1 % Тинувина-622	0,037/0,037	9,83/4,31
4	ПЭВП+0,3 % Тинувина-622	0,051/0,042	11,26/5,44
5	ПЭВП+0,5 % Тинувина-622	0,012/0,043	14,53/8,33
6	ПЭВП+0,1 % Ирганокса-1010	0,081/0,242	11,53/12,60
7	ПЭВП+0,05 % фосфоновой к-ты	0,056/0,472	10,40/8,60
8	ПЭВП+0,1 % фосфоновой к-ты	0,039/0,132	9,10/10,90
9	ПЭВП+0,3 % фосфоновой к-ты	0,060/0,050	11,16/9,30
10	ПЭВП+0,5 % фосфоновой к-ты	0,050/0,190	11,20/12,60
11	ПЭВП+0,05 % фосфоната калия	0,070/0,044	13,90/8,69
12	ПЭВП+0,1 % фосфоната калия	0,090/0,247	10,56/14,40
13	ПЭВП+0,3 % фосфоната калия	0,074/0,030	14,40/14,20
14	ПЭВП+0,5 % фосфоната калия	0,080/0,090	18,34/15,40
15	ПЭВП+0,05 % монофосфоната К	0,067/0,006	10,60/4,20
16	ПЭВП+0,1 % монофосфоната К	0,057/0,258	14,80/12,60
17	ПЭВП+0,3 % монофосфоната К	0,120/0,037	20,80/7,00

Примечание: в числителе – данные до фотостарения; в знаменателе – данные после старения; $ПТР^{190}{}_{2,16}$ (ПЭВП) при нулевом экструдировании 0,060 г/10 мин, а после старения – 0,85 г/10 мин; $ПТР^{190}{}_{21,6}$ (ПЭВП) при нулевом экструдировании 8,14 г/10 мин, а после старения – полная деструкция

Присутствие в полиэтилене 0,1 % Ирганокса-1010 [пентаэритрилтетракис-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)пропионат] – известного промышленного термостабилизатора ПО) приводит к уско-

рению ФД ПЭВП в 3 раза. Использование 0,05 % циклогексилфосфоновой кислоты усиливает ФД ПЭ после 15-суточной экспозиции в 8,4 раза. Увеличение концентрации ФОС в 2 раза, т.е. 0,1 %-я дозировка, повышало фотодеструкцию уже «только» в 3,4 раза. Введение же фосфоновой кислоты в ПЭ в количестве 0,3 % снижает ФД полимера на 17 %. Дальнейшее повышение концентрации фосфорорганической кислоты до 0,5 % снова приводит к увеличению ФД ПЭВП в 3,8 раза.

Полученные результаты по изучению характера влияния циклогексилфосфоновой кислоты на ФД ПЭВП при 15-суточной (360 часов) экспозиции позволяют предположить, что используя данное ФОС можно регулировать процесс естественной ФД (утилизации) полиэтилена. При переходе к фосфонату калия замечаем, что его 0,05 %-я дозировка снижает степень ФД ПЭ на 63 %; 0,1 %-я его добавка повышает ФД полимера в 2,7 раза; 0,3 %-я дозировка снижает ФД на 40 %; максимальная использованная концентрация (0,5 %) также ускоряет ФД ПЭ, но всего на 12 %. Использование 0,05 % гидроциклогексилфосфоната калия привело к заметной ФД ПЭ – в 11 раз. Наоборот, повышение концентрации данной соли в 2 раза (с 0,05 до 0,1 %) усиливает ФД в 4,5 раза. Дальнейшее наращивание присутствия циклогексилмонофосфоната калия (0,3 %) подтверждает зигзагообразный характер влияния ФОС на фотостабильность ПЭ – в данном случае ФД снижается в 3 раза.

По результатам анализа табл. 1 вывод очевиден: все исследованные ФОС можно использовать для ускорения времени утилизации отходов полиэтилена в естественных условиях под действием УФ-лучей.

В табл. 2 приведены результаты фотостарения в течение 30 суток (720 часов), т.е. моделирования естественного облучения УФ-лучами в течение более 7 лет.

При этом установлено, что 0,05 %-я добавка Тинувина повышает ФД ПЭВП в 2,8 раза, тогда как у контрольного образца повышение составляет 9,5 раза. Тинувин-622 в количестве 0,1 % снижает ФД ПЭ в 1,4 раза; 0,3–0,5 % – повышают в 1,1–2,7 раза. Ирганокс-1010 в количестве 0,1 % показал усиление фотодеструкции полиэтилена в 1,7 раза. Циклогексилфосфоновая кислота во всем изученном концентрационном интервале (0,05–0,5 %) оказала повышающее фотодеструкцию действие, которое составляло от 3,4 до 32 раз. Все калиевые соли (фосфонаты и гидроциклогексилфосфонаты) также ухудшали фотостабильность полиэтилена через 30 суток УФ-облучения – в 2,5–17 раз.

Таблица 2

Результаты фотостарения композиций на основе ПЭВП и ФОС
при экспозиции в течение 30 суток

№ п/п	Состав композиции	ПТР, 2,16 кг, г/10 мин	ПТР, 21,6 кг, г/10 мин
1	ПЭВП	0,060/0,569	8,14/27,8
2	ПЭВП+0,05 % Тинувина-622	0,023/0,065	6,70/6,29
3	ПЭВП+0,1 % Тинувина-622	0,037/0,026	9,83/4,35
4	ПЭВП+0,3 % Тинувина-622	0,051/0,057	11,26/5,66
5	ПЭВП+0,5 % Тинувина-622	0,012/0,032	14,53/4,49
6	ПЭВП+0,1 % Ирганокса-1010	0,081/0,138	11,53/25,70
7	ПЭВП+0,05 % фосфоновой к-ты	0,056/0,685	10,40/64,50
8	ПЭВП+0,1 % фосфоновой к-ты	0,039/1,240	9,10/-
9	ПЭВП+0,3 % фосфоновой к-ты	0,060/0,530	11,20/48,20
10	ПЭВП+0,5 % фосфоновой к-ты	0,050/0,660	11,20/40,00
11	ПЭВП+0,05 % фосфоната калия	0,070/0,235	13,90/26,90
12	ПЭВП+0,1 % фосфоната калия	0,088/1,487	10,56/27,10
13	ПЭВП+0,3 % фосфоната калия	0,074/0,174	14,40/4,01
14	ПЭВП+0,5 % фосфоната калия	0,080/0,380	18,34/21,40
15	ПЭВП+0,05 % монофосфоната К	0,067/0,170	10,60/47,20
16	ПЭВП+0,1 % монофосфоната К	0,057/0,550	14,80/36,90
17	ПЭВП+0,3 % монофосфоната К	0,120/0,375	20,80/20,30

Примечание: в числителе – данные до фотостарения; в знаменателе – данные после старения; $ПТР^{190}_{2,16}$ (ПЭВП) при нулевом экструдировании 0,060 г/10 мин, а после старения – 0,569 г/10 мин; $ПТР^{190}_{21,6}$ (ПЭВП) при нулевом экструдировании 8,14 г/10 мин, а после старения – 27,8.

Экспозиция образцов в течение 45 суток (1080 часов) показала, что изменения в значении ПТР исходного ПЭВП нет (табл. 3). Это, очевидно, означает, что макрорадикалы, образовавшиеся после 15-ти и 30-ти суточной экспозиции рекомбинируют с обратным повышением молекулярной массы (снижением ПТР). Присутствие Тинувина-622 в количествах 0,05 и 0,1 % несколько повышают фотодеструкцию полиэтилена (на 4 и 15 % соответственно), а 0,5 %-я дозировка сильно катализирует фотодеструкцию – в 28 раз. Хотя оказалось, что 0,3 %-я добавка Тинувина позволила снизить ФД ПЭ в 2,3 раза. Интересно, что Ирганокс-1010 (0,1 %) ухудшил фотостабильность только на 13 %. Фосфоновая кислота при минимальной концентрации (0,05 %) оказалась эффективной – она снизила ФД ПЭ в 14 раз. Но остальные ее концентрации ухудшили фотостабильность полимера в 3–31 раз. Малые концентрации калиевых солей фосфоновой кислоты (0,05–0,1 %) оказались эффективными добавками – они снижали ФД ПЭВП в 1,04–4,5 раза, но дальнейшее повышение концентрации этих фосфорорганических соединений приводило к усилению ФД ПЭ в 3–5,5 раза.

Таблица 3

Результаты фотостарения композиций на основе ПЭВП и ФОС
при экспозиции в течение 45 суток

№ п/п	Состав композиции	ПТР, 2,16 кг, г/10 мин	ПТР, 21,6 кг, г/10 мин
1	ПЭВП	0,07/0,07	8,3/9,6
2	ПЭВП+0,05 % Тинувина-622	0,023/0,024	6,7/8,4
3	ПЭВП+0,1 % Тинувина-622	0,037/0,042	9,83/6,1
4	ПЭВП+0,3 % Тинувина-622	0,051/0,022	11,3/2,9
5	ПЭВП+0,5 % Тинувина-622	0,012/0,333	14,5/1,87
6	ПЭВП+0,1 % Ирганокса-1010	0,08/0,09	11,53/30,4
7	ПЭВП+0,05 % фосфоновой к-ты	0,056/0,04	10,4/17,8
8	ПЭВП+0,1 % фосфоновой к-ты	0,039/12,04	9,08/11,5
9	ПЭВП+0,3 % фосфоновой к-ты	0,06/0,3	11,16/26,5
10	ПЭВП+0,5 % фосфоновой к-ты	0,05/0,16	11,2/26,4
11	ПЭВП+0,05 % фосфоната калия	0,073/0,07	13,9/9,6
12	ПЭВП+0,1 % фосфоната калия	0,09/0,046	10,6/19,0
13	ПЭВП+0,3 % фосфоната калия	0,074/0,41	14,4/44,0
14	ПЭВП+0,5 % фосфоната калия	0,08/0,38	18,3/47,4
15	ПЭВП+0,05 % монофосфоната К	0,067/0,066	10,6/19,4
16	ПЭВП+0,1 % монофосфоната К	0,06/0,013	14,8/3,1
17	ПЭВП+0,3 % монофосфоната К	0,12/0,32	20,8/34,2

Примечание: в числителе – данные до фотостарения; в знаменателе – данные после старения; $ПТР^{190}_{2,16}$ (ПЭВП) при нулевом экструдировании 0,060 г/10 мин, а после старения – 0,103 г/10 мин; $ПТР^{190}_{21,6}$ (ПЭВП) при нулевом экструдировании 8,14 г/10 мин, а после старения – 19,55.

Очевидно, что результаты, приведенные в табл. 4–6, будут коррелировать с данными табл. 1–3, т.к. молекулярные массы были рассчитаны по значениям показателя текучести расплавов соответствующих образцов.

Таблица 4

Результаты фотостарения композиций на основе ПЭВП и ФОС
при экспозиции в течение 15 суток

№ п/п	Состав композиции	$M_w \times 10^3$	$M_n \times 10^3$
1	ПЭВП	257/190	9,7/27,1
2	ПЭВП+0,05 % Тинувина-622	348/326	98,7/9,92
3	ПЭВП+0,1 % Тинувина-622	307/306	3,6/11,75
4	ПЭВП+0,3 % Тинувина-622	278/296	4,3/9,86
5	ПЭВП+0,5 % Тинувина-622	409,294	32,5/5,47
6	ПЭВП+0,1 % Ирганокса-1010	249/187	7,2/22,9
7	ПЭВП+0,05 % фосфоновой к-ты	275/156	5,25/87,2
8	ПЭВП+0,1 % фосфоновой к-ты	302/219	4,3/13,7
9	ПЭВП+0,3 % фосфоновой к-ты	269/283	5,37/21,9
10	ПЭВП+0,5 % фосфоновой к-ты	282/199	4,17/17,2
11	ПЭВП+0,05 % фосфоната калия	141/279	2,63/5,01
12	ПЭВП+0,1 % фосфоната калия	245/186	8,9/5,5
13	ПЭВП+0,3 % фосфоната калия	257/176	4,68/24,7
14	ПЭВП+0,5 % фосфоната калия	251/241	3,55/5,42
15	ПЭВП+0,05 % монофосфоната калия	263/494	6,61/1,4
16	ПЭВП+0,1 % монофосфоната калия	275/183	3,4/24,5
17	ПЭВП+0,3 % монофосфоната калия	229/306	4,8/5,9

Примечание: в числителе – данные до фотостарения; в знаменателе – данные после старения; M_w(ПЭВП) при нулевом экструдировании 269000, а после старения – 134000; M_n(ПЭВП) при нулевом экструдировании 8300, а после старения – полная деструкция

Таблица 5

Результаты фотостарения композиций на основе ПЭВП и ФОС
при экспозиции в течение 30 суток

№ п/п	Состав композиции	$M_w \times 10^3$	$M_n \times 10^3$
1	ПЭВП	257/149	9,7/12,1
2	ПЭВП+0,05 % Тинувина-622	348/264	98,7/13,1
3	ПЭВП+0,1 % Тинувина-622	307/337	3,6/7,5
4	ПЭВП+0,3 % Тинувина-622	278/273	4,3/13,5
5	ПЭВП+0,5 % Тинувина-622	409/317	32,5/9,4
6	ПЭВП+0,1 % Ирганокса-1010	249/216	7,2/4,2
7	ПЭВП+0,05 % фосфоновой к-ты	275/142	5,25/7,5
8	ПЭВП+0,1 % фосфоновой к-ты	302/121	4,3/-
9	ПЭВП+0,3 % фосфоновой к-ты	269/152	5,4/8,3
10	ПЭВП+0,5 % фосфоновой к-ты	282/143	4,2/14,2
11	ПЭВП+0,05 % фосфоната калия	141/188	2,63/7,37
12	ПЭВП+0,1 % фосфоната калия	245/142	8,9/78,9
13	ПЭВП+0,3 % фосфоната калия	257/204	4,68/80,6
14	ПЭВП+0,5 % фосфоната калия	251/166	3,55/18,0
15	ПЭВП+0,05 % монофосфоната калия	263/204	6,6/2,3
16	ПЭВП+0,1 % монофосфоната калия	275/150	3,4/12,6
17	ПЭВП+0,3 % монофосфоната калия	229/166	4,8/19,2

Примечание: в числителе – данные до фотостарения; в знаменателе – данные после старения; M_w(ПЭВП) при нулевом экструдировании 269000, а после старения – 149000; M_n(ПЭВП) при нулевом экструдировании 8300, а после старения – 19900

Таблица 6

Результаты фотостарения композиций на основе ПЭВП и ФОС
при экспозиции в течение 45 суток

№ п/п	Состав композиции	$M_w \times 10^3$	$M_n \times 10^3$
1	ПЭВП	257/260	9,7/7,6
2	ПЭВП+0,05 % Тинувина-622	348/344	98,7/2,7
3	ПЭВП+0,1 % Тинувина-622	307/161	3,6/123
4	ПЭВП+0,3 % Тинувина-622	278/351	4,3/11,3
5	ПЭВП+0,5 % Тинувина-622	409/171	32,5/518
6	ПЭВП+0,1 % Ирганокса-1010	249/242	7,2/2,0
7	ПЭВП+0,05 % фосфоновой к-ты	275/300	5,25/1,7
8	ПЭВП+0,1 % фосфоновой к-ты	302/68	4,3/2,06
9	ПЭВП+0,3 % фосфоновой к-ты	269/176	5,4/10
10	ПЭВП+0,5 % фосфоновой к-ты	282/209	4,2/5,2
11	ПЭВП+0,05 % фосфоната калия	141/260	2,63/7,6
12	ПЭВП+0,1 % фосфоната калия	245/288	8,9/1,8
13	ПЭВП+0,3 % фосфоната калия	257/162	4,7/7,0
14	ПЭВП+0,5 % фосфоната калия	251/99	3,6/3,4
15	ПЭВП+0,05 % монофосфоната калия	263/263	6,6/3,3
16	ПЭВП+0,1 % монофосфоната калия	275/402	3,4/5,7
17	ПЭВП+0,3 % монофосфоната калия	229/174	4,8/7,6

Примечание: в числителе – данные до фотостарения; в знаменателе – данные после старения; M_w(ПЭВП) при нулевом экструдировании 269000, а после старения – 234000; M_n(ПЭВП) при нулевом экструдировании 8300, а после старения – 4700

В результате проведенных исследований по фотостабилизации полиэтилена циклогексилфосфоновой кислотой и ее калиевыми солями методом определения реологических характеристик образцов с целью выявления возможности утилизации изделий из полиэтилена можно сделать следующие выводы:

1) выявлена оптимальная концентрация добавок фосфорорганических соединений в ПЭВП для его фотостабилизации;

2) изучены реологические свойства образцов полиэтилена высокой плотности с содержанием 0,05–0,5 % циклогексилфосфоновой кислоты и ее солей в сравнении с промышленными термо- и фотостабилизаторами (Ирганоксом-1010 и Тинувином-622);

3) установлено, что в зависимости от поставленной задачи – фотостабилизация ПЭВП или ускорение процесса естественной фотодеструкции полимера – среди изученных композиций с содержанием фосфорорганических соединений, можно найти составы, удовлетворяющие обоим условиям.

Библиография

1. Паштова Л.Р. Фотостабилизация полибутилентерефталатов УФ-адсорберами различного механизма действия: дис. … канд. хим. наук. Нальчик, 2004. 120 с.

2. Фойгт И. Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла. Л.: Химия, 1972. 544 с.

3. Рэнби Б., Рабек Я. Фотодеструкция, фотоокисления, фотостабилизация полимеров. М.: Мир, 1978. 675 с.

4. Шаов А.Х. Модификация ароматических полиэфиров и полиолефинов органическими производными пятивалентного фосфора: дисс. … докт. хим. наук. Нальчик: КБГУ, 1999. 314 с.

УДК 678

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИФЕНИЛЕНСУЛЬФОНОВ

Шахмурзова К.Т.*, Жанситов А.А., Курданова Ж.И., Байказиев А.Э., Гучинов В.А., Хаширова С.Ю.

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

***shahmurzova.kamila@yandex.ru**

Синтезированы полифениленсульфоны с заданными значениями молекулярной массы. Исследована зависимость термических свойств и ПТР от молекулярно-массовых характеристик. Показано, что температура стеклования заметно повышается с увеличением приведенной вязкости полимеров в диапазоне от 0,2 до 0,4 дл/г, термостойкость при этом существенно не изменяется.

Ключевые слова: полифениленсульфон, молекулярная масса, термостойкость, ПТР, температура стеклования.

STUDY OF INFLUENCE OF MOLECULAR WEIGHT ON THE PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF POLYPHENYLENE SULFONES

Shakhmurzova K.T., Zhansitov A.A., Kurdanova Zh.I., Baykaziev A.E., Guchinov V.A., Khashirova S.Yu.

Kabardino-Balkarian State University

Polyphenylene sulfones are synthesized with predetermined molecular weights. The dependence of thermal properties and MFR of the molecular-weight characteristics was studied. It is shown that the glass transition temperature considerably increases with reduced viscosity of polymers in the range of 0.2 to 0.5 dl/g, wherein the heat resistance is not significantly changed.

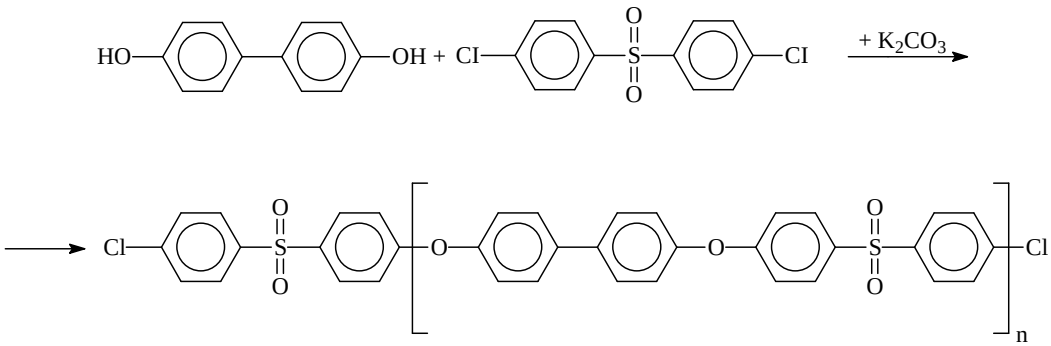
Keywords: polyphenylene sulfone, molecular weight, heat resistance, MFR, glass transition temperature.

Введение. Полимеры поликонденсационного типа, а именно полисульфоны по своей научной и практической значимости занимают важное место среди синтетических высокомолекулярных соединений. В качестве высокоэффективных полимеров полисульфоны нашли широкое применение в электронике и электротехнике, в авиакосмической промышленности и машиностроении благодаря комплексу ценных свойств. Наряду с высокой механической прочностью полисульфоны являются химически, тепло- и гидролитически стойкими материалами, что делает их незаменимыми в медицине. Температура их длительной эксплуатации, без изменения физико-механических свойств, составляет 150–200 °С. Как известно, с увеличением молекулярной массы повышается теплостойкость и температура стеклования, однако переработка полисульфонов с высокой молекулярной массой затруднена [1, 2].

В связи с этим, цель данной работы заключалась в исследовании зависимости термических и технологических свойств полифениленсульфона (ПФСН) на основе 4,4'-дигидроксидифенила от молекулярно-массовых характеристик.

Экспериментальная часть. Синтез ПФСН осуществляли высокотемпературной поликонденсацией 4,4'-дихлордифенилсульфона с дикалиевым фенолятом 4,4'-дигидроксидифенила (феноляти образуется при добавлении в реакционную смесь измельченного карбоната калия) в среде N,N-диметилацетамида. Синтез проводили при температуре кипения чистого растворителя до постоянного значения динамической вязкости (схема 1). В качестве блокиратора концевых групп использован 4,4'-дихлордифенилсульфон, это связано с тем, что полимеры с галогеновыми концевыми группами являются более термо-, огне- и гидролитически стойкими по сравнению с полимерами, имеющими концевые гидроксильные группы [3–5].

Схема 1



Определение вязкости разбавленных растворов в хлороформе проводили с использованием вискозиметра Уббелоде. Характеристическую вязкость определяли измерением 5 различных концентраций полимера (0,2–1 %), полученных разбавлением исходных растворов в вискозиметре с последующей экстраполяцией концентрационной зависимости вязкости к нулевой концентрации.

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

Показатель текучести расплава определяли на приборе ИИРТ-5 при 350 °С и нагрузке 5 кг.

Результаты и их обсуждение. В ходе проведенных работ были синтезированы полифениленсульфоны с значениями приведенной вязкости от 0,21 до 0,54 дл/г (табл. 1). Молекулярная масса полученных полимеров была рассчитана по уравнению Марка–Куна–Хаувинка:

$$[\eta]=к\cdot M^{a}.$$

Значения к=8,7·10^{-3} и а=0,76 определены по данным гель-проникающей хроматографии.

Таблица 1

Реологические свойства ПСФ

Образец	$\eta_{прив.}$	$[\eta]_{характ.}$	M_w	ПТР, г/10 мин
ПФСН-1	0,21	0,2	18500	–
ПФСН-2	0,25	0,24	23500	–
ПФСН-3	0,3	0,29	28000	218
ПФСН-4	0,43	0,39	44000	20
ПФСН-5	0,48	0,44	51000	9
ПФСН-6	0,54	0,49	60000	1

Исследование реологических свойств показало, что синтезированные полифениленсульфоны с значением приведенной вязкости ниже 0,3 дл/г не поддаются переработке из расплава в связи с высокой текучестью, а образцы с вязкостью выше 0,55 дл/г не перерабатываются из-за достаточного низкого значения ПТР. Установлено, что наиболее технологичными являются полимеры с значением приведенной вязкости в диапазоне 0,4–0,5 дл/г.

Известно, что температура стеклования полимера резко возрастает с повышением его степени полимеризации, а при достижении определенного значения, при сравнительно небольшой молекулярной массе, остается практически постоянной [6]. Молекулярная масса, при которой достигается постоянство температуры стеклования, зависит от кинетической гибкости цепи полимера. У полимеров с очень гибкими цепями температура стеклования приобретает постоянное значение, начиная с М = 1000; у полимеров, цепи которых обладают малой кинетической гибкостью, температура стеклования становится постоянной при М =12000–20000 и выше [7].

Исследование синтезированных полифениленсульфонов методом дифференциально-сканирующей калориметрии показало, что температура стеклования заметно повышается с повышением приведенной вязкости от 0,2 до 0,4 дл/г (рисунок), с дальнейшим повышением вязкости рост температуры стеклования замедляется.

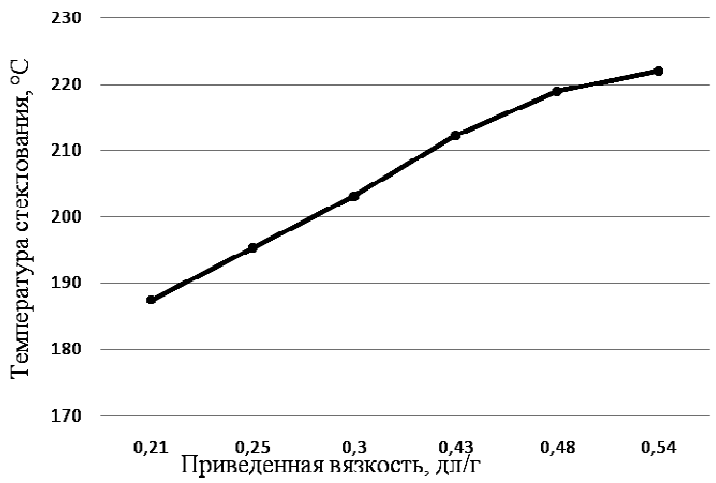


Рисунок. Зависимость приведенной вязкости ПФСН от температуры стеклования

Анализ методом ТГА показал, что термостойкость синтезированных полимеров практически не изменяется с повышением молекулярной массы (табл. 2). Так, температура начала деструкции образца ПФСН-6 с вязкостью 0,54 дл/г, определяемая по потере 2 % веса повышается всего на 6 °С по сравнению с ПФСН-1, приведенная вязкость которого составляет 0,21 дл/г.

Таблица 2

Термические свойства ПФС

Образец	Tg	$T_{2\%}$	$T_{5\%}$	$T_{10\%}$
ПФСН-1	187	484	512	531
ПФСН-2	195	485	514	535
ПФСН-3	203	485	511	533
ПФСН-4	215	488	515	536
ПФСН-5	218	493	518	539
ПФСН-6	222	490	518	542

Таким образом, проведенные исследования термических и технологических свойств позволили определить оптимальные значения молекулярной массы, необходимые для получения полифениленсульфонов с высокими эксплуатационными свойствами.

Библиография

1. Рейтбург Л.И., Семенкова А.Э., Григорьянц И.К., Бычкова В.А., Хромова Л.Ю., Тихонова М.А., Малышева Е.В. Свойства полисульфона А // Высокомолекулярные соединения. 1977. Т. Б, № 1. С. 17–18.

2. Сулимова З.М., Седых В.М., Рейтбурд Л.И., Семенкова А.Э. Эксплуатационные свойства полисульфонов // Высокомолекулярные соединения. 1976. Т. Б, № 1. С. 67–68.

3. Наркон А.Л., Левантовская И.И., Гурьянова В.В., Рейтбург Л.И., Ершов О.В., Дралюк Г.В., Моторина М.А., Метелкина Е.И., Болотина Л.М., Блюменфельд А.Б., Павлов А.В. Влияние молекулярно-массового распределения на термостабильность полисульфона // Высокомолекулярные соединения. 1986. Т. А, № 3. С. 505–509.

4. Патент (Россия) 2574399. Серосодержащие полимеры с концевыми галогеновыми группами / К. Мацумото, Я. Суга, К. Этигоя, Ю. Хамада, Т. Оба. 2014.

5. Микитаев А.К., Коршак В.В., Шустов Г.Б., Белоусов В.И. Влияние содержания галогена на огнестойкость ароматических полиэфиров // Высокомолекулярные соединения. 1981. Т. А, № 1. С. 55–56.

6. Марей А.И. Физические свойства эластомеров. Л.: Химия, 1975. 360 с.

7. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. М.: Химия, 1978. 544 с.

УДК 678

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА СОПОЛИЭФИРЭФИРКЕТОНОВ НА ОСНОВЕ 1,4-ДИГИДРОКСИБЕНЗОЛА И 4,4’-ДИГИДРОКСИДИФЕНИЛА

Шахмурзова К.Т.*, Жанситов А.А., Курданова Ж.И., Байказиев А.Э., Саламов А.Х., Хаширова С.Ю.

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

***shahmurzova.kamila@yandex.ru**

Методом высокотемпературной поликонденсации синтезированы сополимеры на основе 4,4’-дигидроксидифенила, 1,4-дигидроксибензола и 4,4’-дифторбензофенона. Исследованы термические свойства гомо- и сополимеров. Показано, что с увеличением концентрации 4,4’-дигидроксидифенила степень кристалличности сополимеров уменьшается, а температура стеклования повышается.

Ключевые слова: полиэфирэфиркетон, гидрохинон, дифенилсульфон, 4,4’-дигидроксидифенил, термостойкость.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF COPOLYESTERETHERKETONE BASED ON 1,4-DIHYDROXYBENZENE AND 4,4-DIHYDROXYDIPHENYL

Shakhmurzova K.T., Zhansitov A.A., Kurdanova Zh.I., Baykaziev A.E., Salamov A.H., Khashirova S.Yu.

Kabardino-Balkarian State University

Copolymers based on 4,4'-dihydroxydiphenyl, 1,4-dihydroxybenzene and 4,4'-difluorobenzophenone were synthesized by the method of high temperature polycondensation. Studied thermally properties of polymers and copolymers. It is shown that with increasing concentrations of 4,4'-dihydroxydiphenyl a crystallinity of copolymers decreases, and the glass transition temperature is increased.

Keywords: polyetheretherketone, 1,4-dihydroxybenzene, diphenyl sulfone, 4,4'-hydroxydiphenyl, heat resistance.

Введение. Полиэфирэфиркетоны (ПЭЭК) относятся к группе суперконструкционных полимерных материалов, обладающих высокими эксплуатационными характеристиками: высокой деформационной теплостойкостью, химической, гидролитической, термо-, огнестойкостью, сверхвысокой прочностью и жесткостью. Благодаря комплексу ценных свойств ПЭЭК применяются в качестве изделий инженерно-технического назначения, эксплуатируемых при повышенных температурах без ухудшения физико-механических и других характеристик. В медицине ПЭЭК нашли широкое применение в качестве материалов, требующих периодической стерилизации в автоклаве, а также в производстве имплантов различного типа благодаря высокой биосовместимости.

Синтез сополиэфирэфиркетонов (СПЭЭК) является одним из наиболее эффективных путей модификации свойств полимеров и представляет собой уникальный инструмент для получения материалов с заданным комплексом эксплуатационных свойств.

Традиционный и наиболее распространенный метод получения ПЭЭК основан на реакции нуклеофильного замещения, что нашло отражение в многочисленных литературных источниках [1–9].

Синтез ПЭЭК осуществляется реакцией поликонденсации 1,4-дигидроксибензола с 4,4’-дифторбензофеноном в среде высококипящего растворителя. Проведение синтеза в таких растворителях, как диметилсульфоксид, N,N-диметилацетамид, N,N-диметилформамид нецелесообразно вследствие осаждения полимера из реакционной среды. При этом полимеры не достигают высокого значения молекулярной массы. В связи с этим, синтез частично кристаллических полимеров проводят в высококипящих растворителях, таких как дифенилсульфон, бензофенон, флуоренон и др., что позволяет проводить синтез при 320–350 °С [8–11].

Целью данной работы является синтез и изучение свойств полученных СПЭЭК на основе 4,4’-дигидроксидифенила, 1,4-дигидроксибензола и 4,4’-дифторбензофенона.

Экспериментальная часть. Синтез гомо- (схема 1, 3) и сополиэфирэфиркетонов (схема 2) проводили в среде дифенилсульфона при 320 °С в течение 5 часов, при варьировании концентрации 4,4'-дигидроксидифенила от 10 до 50 %. По окончании синтеза дифенилсульфон экстрагировали изопропиловым спиртом и ацетоном. Сушку полимеров проводили под вакуумом при температуре 150 °С.

Схема 1

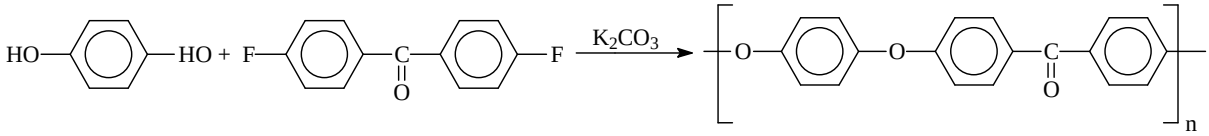
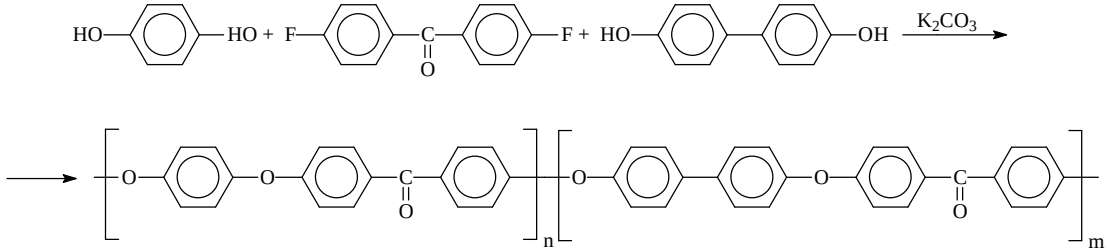


Схема 2



Результаты и их обсуждение. Строение синтезированных сополимеров исследовали методом ИК-спектроскопии (рис. 1). ИК-спектры записывались на Фурье спектрометре «Spectrum Two» фирмы «Perkin Elmer» в диапазоне 4000–4500 см$^{-1}$ с спектральным разрешением 0,4 см$^{-1}$.

На ИК-спектрах наблюдаются все полосы поглощения, характерные для полиэфирэфиркетона. Резкий пик (1646 см$^{-1}$) связан с С = О-колебаниями и пики в области 1300–1100 см$^{-1}$ относятся к колебаниям С-О-С. Небольшие полосы с пиками в области 3040 и 3062 см$^{-1}$ соответствуют колебаниям С-Н-связей. Интенсивные пики в области 1592 и 1489 см$^{-1}$ относятся к колебаниям С=С ароматического кольца.

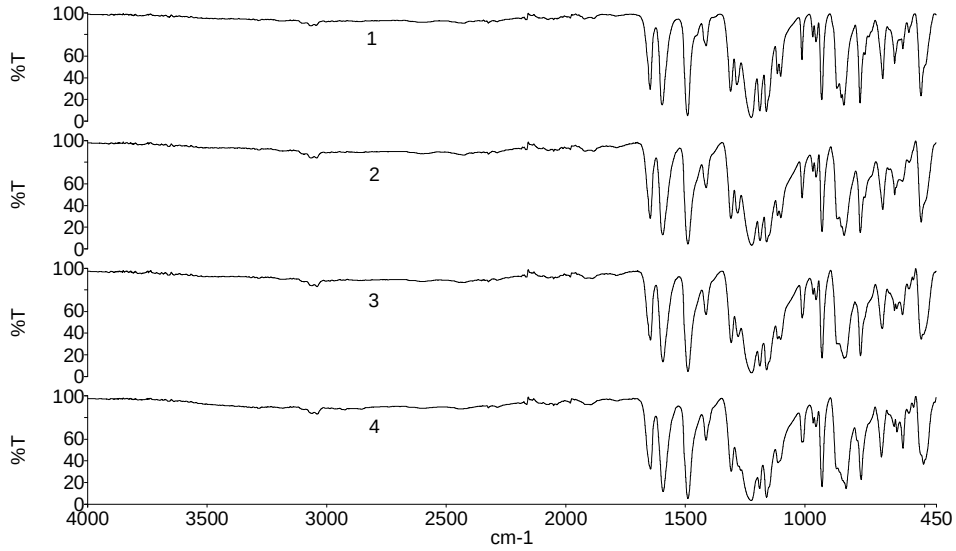


Рис. 1. ИК-спектры: 1 – ПЭЭК; 2 – СПЭЭК-10; 3 – СПЭЭК-30; 4 – СПЭЭК-50

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

Методом ДСК (рис. 2 и табл. 1) установлено, что синтезированные СПЭЭК являются более аморфными полимерами по сравнению с ПЭЭК, при этом степень кристалличности сополимеров закономерно уменьшается, а температура стеклования повышается с увеличением концентрации 4,4'-дигидроксидифенила.

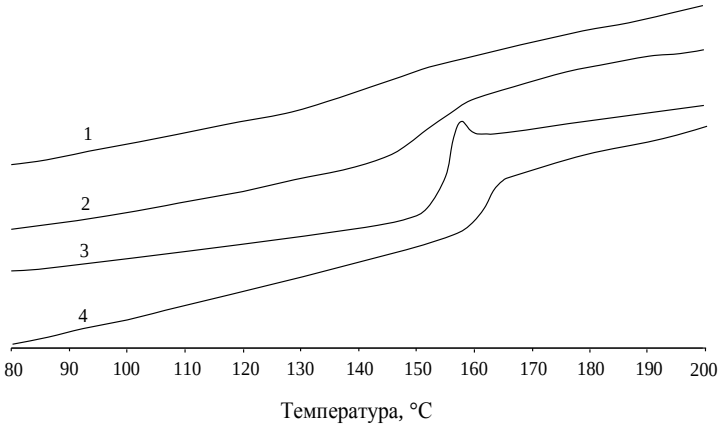


Рис. 2. Кривые ДСК:1 – ПЭЭК; 2 – СПЭЭК-10; 3 – СПЭЭК-30; 4 – СПЭЭК-50

Таблица

Результаты обработки данных ДСК и ТГА ПЭЭК, ПЭК и СПЭЭК

Образец	Тпл., °С	ΔНпл, Дж/г	Ткр., °С	Хкр, %	T_c, °С	$T_{2\%}$, °С	$T_{5\%}$, °С	$T_{10\%}$, °С
ПЭЭК	342,5	60,14	312,2	46,2	138,9	516	534	546
СПЭЭК-10	325,4	50,84	254	39,1	151,1	525	541	549
СПЭЭК-30	304	41,36	248	31,8	155,5	504	528	555
СПЭЭК-50	325,2	38,6	245,5	29,7	161,6	517	543	560

Примечание. Степень кристалличности ПЭЭК и СПЭЭК вычислялась по формуле: Хкр=ΔНп х 100/ΔНпо, где ΔНп − энтальпия плавления; ΔНпо – энтальпия плавления ПЭЭК в абсолютно кристаллическом состоянии (130 Дж/г).

Термостойкость синтезированных сополимеров, как видно из результатов, представленных в таблице практически не изменяется, при этом для всех сополимеров температура начала деструкции, соответствующая потере 2 % массы, находится выше 500 °С.

Таким образом, в результате проведенных работ получены термостойкие сополимеры на основе гидрохинона и 4,4’-дигидроксидифенила. Методом ИК-спектроскопии подтверждена структура синтезированных сополимеров. Показано, что увеличение содержания 4,4’-дигидроксидифенила приводит к повышению температуры стеклования и понижению степени кристалличности сополимеров.

Библиография

1. Патент РФ 2446185. Синтез полиариленэфиркетонов / А. Рихтер, В. Шиманн, Ю. Мауль, Б. Гюнцель. 2012.

2. Ringby R.B. Polyetheretherketone PEEK. Polymer News. 1984, V. 9, N 11. P. 325–328

3. Mullins M.J., Woo E.P. The synthesis and properties of poly(aromatic ketones) // J. Macromol. Sci. Part C. 1987, V. 27, N 2, P. 313–341.

4. Патент РФ 2505557. Синтез полиэфиркетонов / Р.Ч. Бажева, А.М. Хараев, Р.В. Лукожев. 2014.

5. Шаов А.Х., Хараев А.М., Микитаев А.К. Ароматические полиэфиркетоны и полиэфирэфиркетоны // Пластические массы. 1990. № 11. С. 14–17

6. Саламов А.Х., Микитаев А.К., Беев А.А., Беева Д.А. Синтез полиэфиркетонов и полиэфирэфиркетонов // Современные наукоемкие технологии. 2016. № 4. С. 53–56.

7. Саламов А.Х., Микитаев А.К., Беев А.А., Беева Д.А., Кумышева Ю.А. Полиэфирэфиркетоны (ПЭЭК) как представители ароматических полиариленэфиркетонов. Фундаментальные исследования. 2016. № 1. С. 63–66.

8. Патент США 4767837. Method for preparing poly(aryl ether ketones) / V. Jansons. 1988.

9. Патент WO 1986007599A1. Novel poly(aryl ether ketones) / Mc L.P. Master, P.A. Winslow. 1986.

10. Патент США 4010147. Aromatic polymers containing ketone linking groups and process for their preparation / J.B. Rose. 1977.

11. Konno K., Kobayashi T., Yonetake K., Ueda M., Fitch J.W., Cassidy P.E. Synthesis and characterization of poly[oxy-(2,5-dibenzoyl-l,4-phenyleneoxy)-l,4-phenylene] // Polymer. 1998, V. 39, N 3. P. 719–723.

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

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

1. Основные документы, необходимые для публикации

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

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

• фамилия, имя, отчество (полностью) каждого автора;

• место работы (наименование организации), ученая степень, ученое звание, должность каждого автора;

• контактные телефоны, почтовый индекс и адрес, адрес электронной почты (e-mail) каждого автора.

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

1.4. Внешняя рецензия доктора наук (по желанию).

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

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

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

2. Правила оформления статьи

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

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

2.2. Статья должна включать:

• индекс УДК (универсальная десятичная классификация) в верхнем левом углу;

• название статьи (на русском и английском языках);

• фамилия, имя, отчество автора (авторов) (на русском и английском языках);

• реферат статьи (до 500 знаков) (на русском и английском языках);

• ключевые слова (5–7 слов на русском и английском языках);

• текст статьи, отражающий цель исследования, методы работы, собственно исследования, конкретные выводы;

• Литература (в библиографическом списке нумерация источников должна соответствовать очередности ссылок на них в тексте; номер источника в тексте указывается в квадратных скобках – автоматическая нумерация ссылок не допускается);

• подпись автора (авторов).

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

2.4. Нумерация страниц обязательна.

2.5. Тип файла в электронном виде – RTF.

Образцы оформления литературы:

книга

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

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

статья из книги, сборника, журнала

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

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

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

диссертации и авторефераты диссертаций

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

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

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

3. Порядок рецензирования

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

3.2. Результаты рецензирования редакция сообщает автору по электронной почте.

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

Статьи представляются в редакционно-издательский отдел ИПЦ КБГУ.

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

Контактный телефон: (8662) 72-23-13.

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

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

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

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

Для выкупа дополнительных номеров журнала необходимо передать в редакцию (ИПЦ КБГУ) 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

PROCEEDINGS OF THE KABARDINO-BALKARIAN STATE UNIVERSITY

ТОМ VI, № 3, 2016

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

В печать 24.09.2016. Формат 60x84 $^{1}/_{8}$.
Печать трафаретная. Бумага офсетная. 10.69 усл.п.л. 8.7 уч.-изд.л.
Тираж 1000 экз. Заказ № 7649.
Кабардино-Балкарский государственный университет.
360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173.

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