

На правах рукописи

Микитаев Муслим Абдулахович

ПОЛИБУТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТ, КОМПОЗИТНЫЕ И
НАНОКОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ЕГО ОСНОВЕ

02.00.06 – высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Нальчик– 2016

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова» и в «Центре по композиционным материалам» Минобрнауки РФ.

Официальные оппоненты:

Васнев Валерий Александрович, доктор химических наук, профессор, ФГБУН «Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова» РАН, заведующий лабораторией гетероцепных полимеров

Кувшинова Софья Александровна, доктор химических наук, доцент, ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», ведущий научный сотрудник кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений

Межуев Ярослав Олегович, доктор химических наук, ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Учебно-научный центр «Биоматериалы», доцент

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля» РАН

Защита состоится «25» мая 2016 г. в 13-00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.076.09 при Кабардино-Балкарском государственном университете им. Х.М. Бербекова по адресу: 360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173, главный корпус, ауд. 203.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова» (<http://diser.kbsu.ru>)

Автореферат разослан «___» апреля 2016 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Борукаев Т.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Современное состояние экономики, нарушение торговых и промышленных связей России с другими странами-поставщиками полимерных материалов создало необходимость расширения и модернизации собственной производственной базы. Наиболее перспективными являются классы полимеров, которые широко используются в различных отраслях: автомобилестроении, электротехнике, кабельной промышленности, самолетостроении, производстве бытовой техники, а также могут служить в качестве полимерной матрицы для создания композитных материалов с применением органических и минеральных наполнителей. Перспективным в этом отношении является полибутилентерефталат – конструкционный материал из класса сложных полиэфиров. В связи с этим является актуальной задача проведения комплексных исследований реакций синтеза и изучение свойств самого полибутилентерефталата, а также термоэластопластов, композитных и нанокompозитных материалов на его основе. Полибутилентерефталат и материалы на его основе отличаются повышенными физико-механическими характеристиками, превосходными технологическими свойствами, перерабатываемостью практически всеми известными способами.

Существенное преимущество по комплексу свойств имеют термоэластопласты на основе полибутилентерефталата по сравнению с известными: бутадиенстирольными, этиленпропиленовыми, полиуретановыми.

Актуальность проблемы разработки производства отечественного полибутилентерефталата становится особенно значимой в связи с ростом потребления данного материала многими мировыми автопроизводителями, работающими на территории России, в интенсивно развивающейся отрасли производства оптоволоконных кабелей, производстве кабелей различного назначения электротехнике.

Цель работы:

- исследование закономерностей синтеза полибутилентерефталата в присутствии каталитических систем, установление оптимального состава смешан-

ных катализаторов;

- установление оптимального соотношения компонентов в системе термостабилизаторов, обеспечивающих минимальную концентрацию концевых карбоксильных групп при синтезе полибутилентерефталата;

- разработка широкого ассортимента композитных и нанокompозитных материалов на основе полибутилентерефталата и его сополимеров, отличающихся пониженной горючестью;

- создание основ промышленной технологии синтеза полибутилентерефталата и термоэластопластов на его основе;

- апробация разработанных материалов в различных отраслях промышленности, машиностроении.

Для достижения поставленных целей решались следующие **задачи**:

- исследование реакции синтеза полибутилентерефталата с применением различных каталитических систем и стабилизаторов, установление температурно-временных параметров реакции на стадии переэтерификации и поликонденсации;

- оценка физико-химических и реологических свойств полибутилентерефталатов, синтезированных в присутствии различных каталитических систем и стабилизаторов с целью оптимизации их составов и качества;

- изучение закономерностей твердофазной поликонденсации полибутилентерефталата, влияния температурно-временных параметров и природы каталитических систем на основные свойства конечного продукта;

- синтез полиэфирных блоксополимеров на основе полибутилентерефталата и олиготетраметиленгликоля с целью получения широкого ассортимента пластмасс и эластомеров;

- получение материалов пониженной горючести на основе полибутилентерефталата и модифицированных слоистых силикатов путем введения наполнителя различными способами;

- разработка и получение органомодифицированной глины, сочетающей в себе роль наполнителя и катализатора реакции;

- разработка опытно-технологического регламента и выпуск опытно-промышленных партий полибутилентерефталата и эластомеров на его основе;

- апробация разработанных материалов для изготовления оптоволоконных кабелей, в качестве материалов для оформления интерьеров самолетов, в автомобилестроении, кабельной промышленности.

Научная новизна полученных результатов заключается в следующем:

- впервые исследована реакция переэтерификации в присутствии новых каталитических систем (борного ангидрида, борной кислоты, модифицированного монтмориллонита) при синтезе полибутилентерефталата и блоксополимеров на его основе. Показано, что по своей эффективности данные каталитические системы не уступают тетрабутоксититану и проявляют повышенную активность не только на стадиях поликонденсации в расплаве, но и на стадии твердофазной поликонденсации;

- установлено, что использование при синтезе полибутилентерефталата стабилизирующей системы на основе Ирганокса-1010, тринонилфенилфосфита и гипофосфита натрия позволяет снизить содержание концевых карбоксильных групп, от количества которых, зависит термическая стабильность полимера;

- определены основные продукты термической и термоокислительной деструкции полибутилентерефталата, а также изучены основные закономерности их образования в результате распада алифатической части цепи полимера, деструкции по закону случая, а также термогидролитических процессов;

- путем совместной поликонденсации бутандиола, олиготетраметилоксида с диметилтерефталатом получены новые полиблочные блоксополимеры с регулируемыми физико-механическими свойствами. Введением синтезированных блоксополимеров в полибутилентерефталат на стадии компаундирования получены новые полимер-полимерные композиты с повышенными прочностными характеристиками;

- исследованы закономерности синтеза модифицированного монтмориллони-

та с использованием бентонита Российского месторождения (Герпегеж, КБР) и получения на их основе полимерных нанокомпозитов в процессе синтеза и во время переработки полибутилентерефталата. Установлено, что лучшее распределение наноразмерных слоев монтмориллонита с образованием эксфолиированных структур происходит при получении нанокомпозитов в процессе синтеза полибутилентерефталата.

Практическая ценность. Итогом проведенных исследований стала разработка промышленной технологии получения блоксополимеров, композитов и нанокомпозитов на основе полибутилентерефталата. В свою очередь это позволило создать полимерные композитные и нанокомпозитные материалы, обладающие повышенным комплексом механических, термических и эксплуатационных свойств.

Получены органомодифицированные слоистые силикаты на основе бентонита Российского месторождения (Герпегеж, КБР), которые не уступают по своей эффективности известным европейским и американским аналогичным маркам.

На основе полибутилентерефталата и блоксополимеров, полученных по разработанной нами технологии, созданы и испытаны материалы с пониженной горючестью для нужд авиа- и автомобилестроения, производства оболочек электрокабелей и кабелей оптоволоконной связи.

Положения, выносимые на защиту:

- влияние каталитических и стабилизирующих систем на молекулярную массу и термостойкость полибутилентерефталата. Наиболее эффективными стабилизаторами являются тройные системы, включающие в свой состав Ирганокс-1010, Иргифос и гипофосфит натрия;
- механизм твердофазной поликонденсации полибутилентерефталата. Роль стабилизатора в твердофазной поликонденсации, который препятствует развитию цепных процессов деструкции макроцепей ПБТ, а также препятствует развитию процесса гидролиза полимера;
- механизм термоокислительной деструкции ПБТ, влияние различных стаби-

лизаторов и их смесей на термостабильность ПБТ. Исследование путей снижения горючести ПБТ;

- синтез и исследование свойств полибутелентерефталат-политетраметиленоксидных блоксополимеров (ПБТ-ПТМО БСП), которые использованы для получения полимер-полимерных композитов;

- способы получения органомодифицированного Na^+ - монтмориллонита, выделенного из бентонитовой глины «Нальчикит»;

- получение слоистосиликатных нанокомпозитов на основе полибутилентерефталата и органомодифицированного монтмориллонита в ходе синтеза и смешением в расплаве;

- основные направления практического применения новых полученных материалов и результатов исследований.

Апробация работы. Основные результаты диссертации доложены и обсуждены на Всероссийской научно-технической конференции «Новые полимерные композиционные материалы» (г. Москва, 2000 г.); International Conference Dedicated to 50th Anniversary of A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds (INEOS) Russian Academy of Sciences (Moscow, 2004); International Conference Polymer materials (Mexico, 2005); IV Международной конференции молодых ученых по органической химии (Санкт-Петербург, 2005 г.); II Международной научно-технической конференции «Полимерные композиционные материалы и покрытия» (г. Ярославль, 2005г.); I-IX Международной научной конференции «Новые полимерные материалы» (г. Нальчик, 2005-2013 г).

Личное участие автора. Автору принадлежит ведущая роль в выборе научного направления, постановке задач исследования, разработке, оформлении и обобщении основных научных положений и выводов работы. Все экспериментальные результаты получены в исследованиях, выполненных лично автором или под его непосредственным руководством. Вклад автора является определяющим во всех разделах работы.

Публикации. Основные результаты исследований опубликованы в 39

печатных работах, из которых 20 в рецензируемых журналах и изданиях, рекомендованных ВАК, получено 8 патентов.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, 7 глав, приложений, заключения и выводов, изложенных на 253 страницах, включая 64 рисунка, 43 таблицы и списка цитированной литературы из 294 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Глава I. Обзор литературы. Синтез и свойства полибутилентерефталата, сополимеров и композитов на его основе

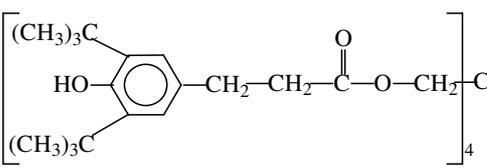
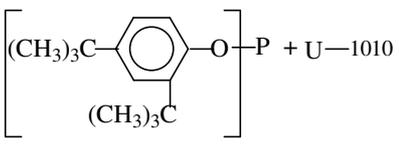
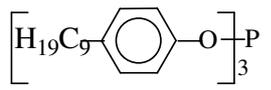
Анализ литературных источников позволил конкретизировать цели и задачи исследований, сформулированных в общей характеристике работы.

Глава II. Закономерности синтеза полибутилентерефталата повышенной молекулярной массы и термостойкости

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

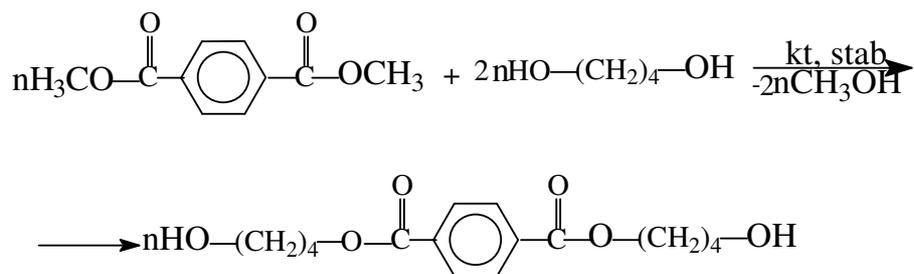
Таблица 1

Использованные стабилизаторы

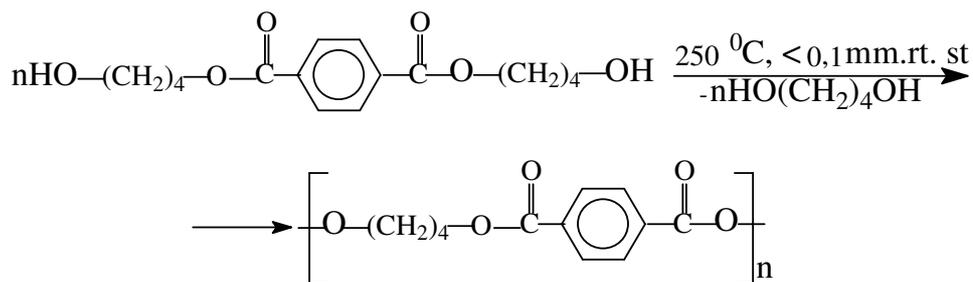
№ п/п	Стабилизатор	Формула стабилизатора
1	Ирганокс И-1010	
2	Ирганокс И-561 (В-168И + И-1010 = 75:25, масс. %)	
3	Тринонилфенилфосфит – Иргифос (ТНФФ)	
4	Гипофосфит натрия	NaH_2PO_2

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

1-я стадия



2-я стадия



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

Максимально эффективны тройные системы, включающие в свой состав Ирганокс-1010, Иргафос и гипофосфит натрия (системы 8 и 9 табл. 2).

Таблица 2

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

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

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

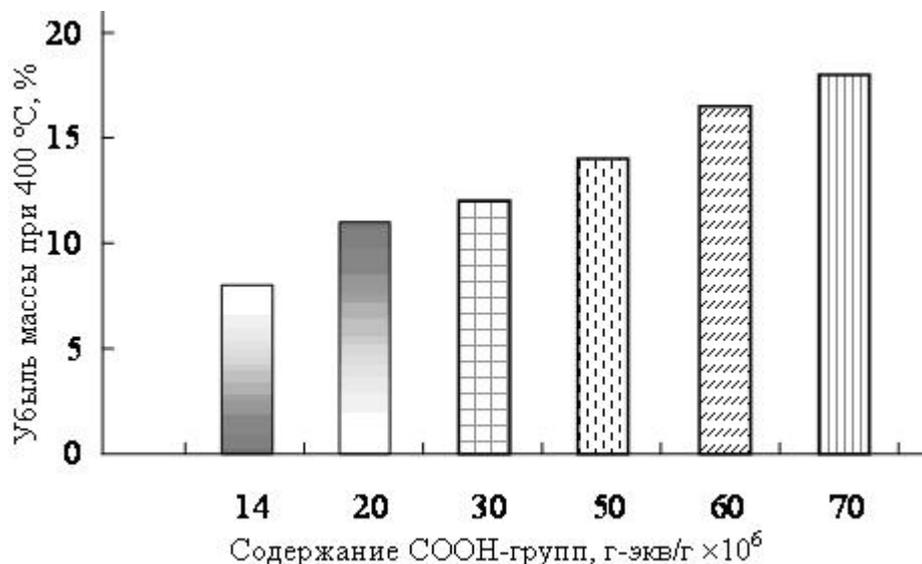


Рис. 1. Зависимость термостойкости ПБТ от количества карбоксильных групп.

Глава III. Закономерности твердофазной поликонденсации полибутилтерефталата

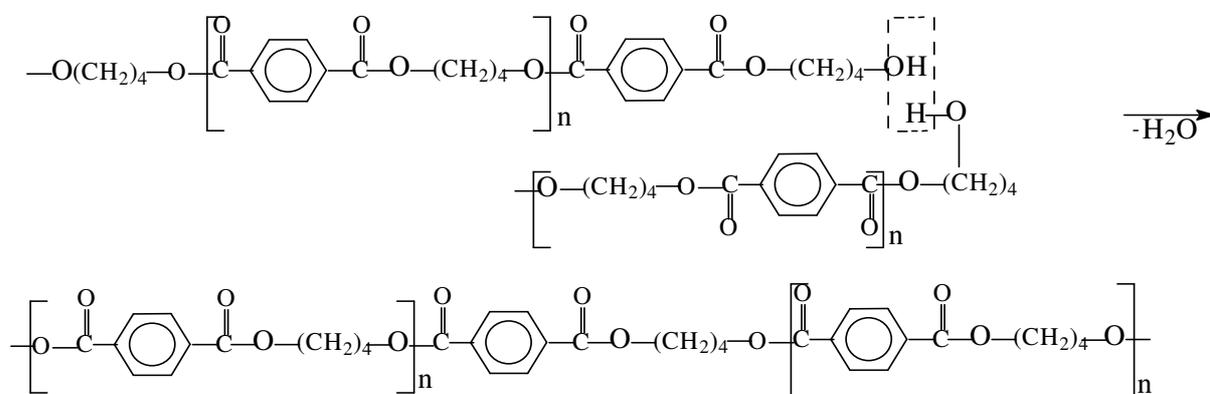
Влияние концевых карбоксильных групп на термическую устойчивость ПБТ связано с каталитическим действием карбоксильных групп в присутствии воды, ускоряющем гидролиз сложноэфирных групп.

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

Суть метода заключается в том, что синтезированный и тщательно высушенный ПБТ подвергают нагреву в атмосфере инертного газа (азот, аргон) или в вакууме. В ходе реакции отгоняются низкомолекулярные продукты.

Методами ЯМР – спектроскопии, ГЖХ было установлено, что основными летучими продуктами твердофазной поликонденсации ПБТ являются бутандиол и вода. При этом удлинение полимерной цепи происходит за счет реакций различных функциональных групп двух макромолекул, либо за счет взаимодействия макромолекул, содержащих на концах бутандиольный фрагмент с выделением бутандиола. Нельзя исключить и обычную реакцию этерификации между концевыми карбоксильными и гидроксильными группами.

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



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

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

Из табл. 3 следует, что для ПБТ существует оптимальная температура и время твердофазной поликонденсации, вне этих рамок не наблюдается положительная динамика возрастания характеристической вязкости.

При оптимальном температурном интервале 200-210 °С, время поликонденсации должно составлять не более 6-12 часов; в иных условиях замет-

на роль побочных процессов, что сопровождается уменьшением молекулярной массы ПБТ. В то же время четко видна роль стабилизаторов в процессе ТФП. Там, где они отсутствуют (промышленный образец), практически не имеет место возрастание характеристической вязкости в условиях твердофазной поликонденсации ПБТ. Это вызвано двойкой ролью, которую играет в этих условиях стабилизатор: с одной стороны, он препятствует развитию цепных процессов деструкции макроцепей ПБТ, а с другой, взаимодействуя с молекулами воды, выделяющимися в процессе поликонденсации, препятствует развитию процесса гидролиза полимера.

Таблица 3

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

№ п/п	Полимер	Стабилизатор	Катализатор	Вязкость, η , дл/г до ТФП	Условия ТФП		Вязкость, η , дл/г после ТФП
					Т, °С	Время, ч.	
1	2	3	4	5	6	7	8
1	ПБТ (пром. образец)	-	-	1,02	210	4	1,17
						8	1,22
						12	1,13
2	ПБТ	И-1010-0,1 ТНФФ-0,3	B_2O_3 -0,25	0,65	200	4	1,04
						8	1,17
						12	1,29
					210	4	0,82
						8	1,01
						12	0,95
3	ПБТ	И-1010-0,4 ТНФФ-0,1 NaH_2PO_2 - 0,05	B_2O_3 -0,075	0,93	200	4	1,26
						7	1,38
						10	1,64
					210	2	1,30
						4	1,72
						6	1,92

Продолжение таблицы 3

1	2	3	4	5	6	7	8
4	ПБТ	И-1010-0,1 ТНФФ-0,3	B_2O_3 -0,125	0,72	200	4	1,03
						6	1,14
						8	1,16
						16	1,19
					210	4	1,12
						6	1,52
						8	1,36
						12	1,55
5	ПБТ	И-1010-0,1	B_2O_3 -0,125	0,80	200	4	0,93
						8	1,07
						12	1,27
					210	4	1,29
						8	1,34
						12	1,53
					180		0,92
					200	6	1,15
210		1,17					
6	ПБТ	И-1010-0,1 ТНФФ- 0,3NaH ₂ PO ₂ - 0,05	BN	0,95	200	6	1,3
						16	1,32
						20	1,15

Глава IV. Исследование свойств стабилизированного полибутилентерфталата

4.1. Влияние природы стабилизаторов на термоокислительную стабильность полибутилентерфталата

Как было показано выше (табл. 2), синтезированные ПБТ содержали заметное количество карбоксильных групп, величина которых достигала 70×10^{-6} г-экв/г. Это указывает на то, что поликонденсация в расплаве сопровождается рядом побочных реакций, из которых, прежде всего можно выделить реакции гидролиза и термоокислительной деструкции (за счет присутствия остаточного кислорода в реакторе, где осуществлялась реакция поликонденсации). Гидролитические процессы в условиях повышенных температур за счет влияния на активность катализаторов и стабилизаторов осложняют получение высокомолекулярного ПБТ.

Исследование термической и термоокислительной стабильности ПБТ

проводилось в температурных диапазонах, близких к температурам переработки ПБТ методами литья и экструзии.

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

Таблица 4

Термоокислительная стабильность расплава стабилизированных полибутилентерефталатов

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

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

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

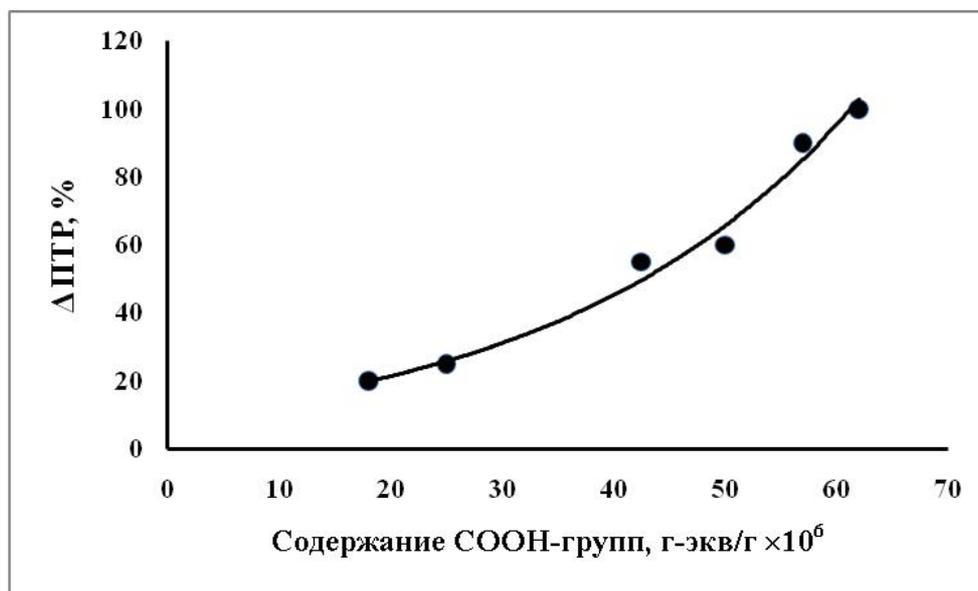


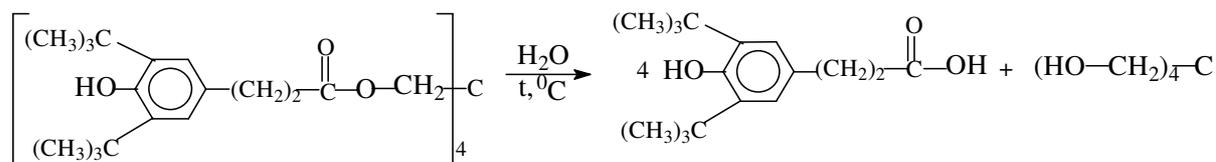
Рис. 2. Зависимость изменения ПТР от содержания карбоксильных групп в ПБТ, стабилизированных различными стабилизаторами и системами на их основе.

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

Характер кинетики окисления ПБТ в присутствии различных стабилизаторов и систем на их основе (рис. 3) косвенно указывают на отличия в механизмах их действия.

Можно было ожидать, что Ирганокс-1010, который содержит четыре фенокси группы, будет эффективным стабилизатором ПБТ. Однако полученные результаты дают основание полагать, что высокотемпературный про-

цесс синтеза полимера создает условия, нивелирующие этот эффект (рис. 3, кривая 1).



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

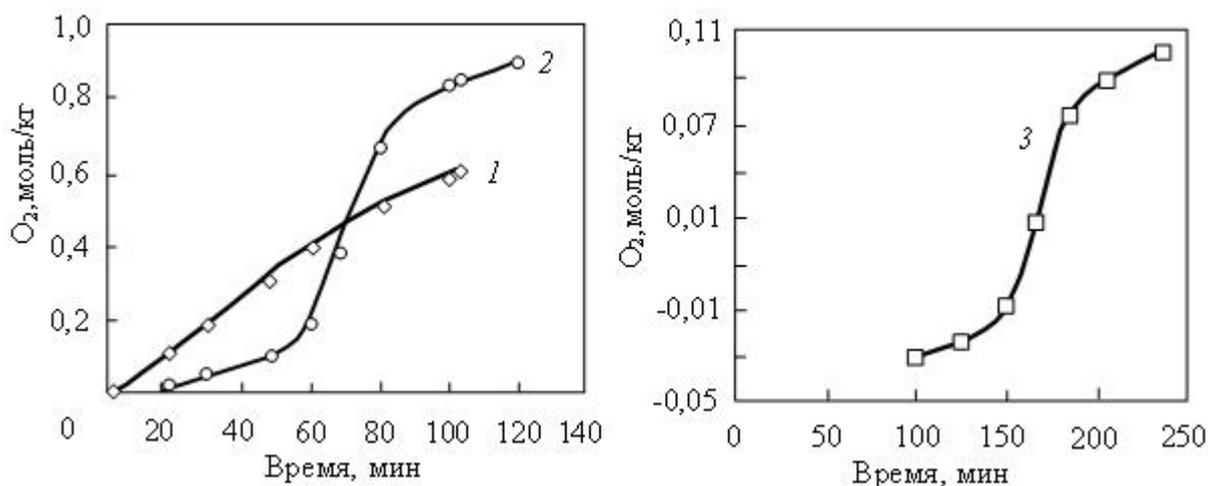
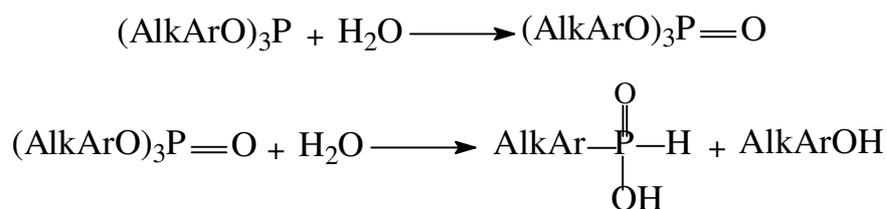


Рис. 3. Кинетика сорбции кислорода полибутилтерефталатами, синтезированными в присутствии различных стабилизаторов и систем на их основе: 1 – Ирганокс-1010 (0,2 %); 2 – тринонилфенилфосфит + гипофосфит натрия (0,4/0,05 %); 3 – Ирганокс-1010 + тринонилфенилфосфит+гипофосфит натрия (0,4/0,1/0,05 %). Температура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

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

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



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

Введение в реакционную смесь нескольких стабилизаторов одновременно при определенном их сочетании наблюдается максимальный эффект (8 и 9, табл. 3, рис. 3).

4.2. Термоокислительная деструкция стабилизированного полибутилентерефталата

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

На рис. 4 приведены кинетические кривые выхода некоторых кислородсодержащих продуктов, образующихся в процессе термоокислительной продукции ПБТ (для сравнения приведен выход газообразных веществ в атмосфере гелия). Как видно, в присутствии кислорода значительно возрастает выход большинства продуктов деструкции. Кроме того образуется монооксид углерода, который отсутствовал при деструкции ПБТ в гелии. Заметное повышение скорости деструкции в присутствии кислорода можно наблюдать по быстрому накоплению в полимере карбоксильных групп (рис. 5, кривая 1). Учитывая, что условия эксперимента были близки к температурным условиям переработки ПБТ (250-270 °С), можно с большой долей вероятности полагать, что в этих условиях термоокислительные процессы вносят свой вклад в деструкцию полимера, что следует иметь в виду при выборе режимов переработки, особенно при получении изделий методами литья и экструзии.

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

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

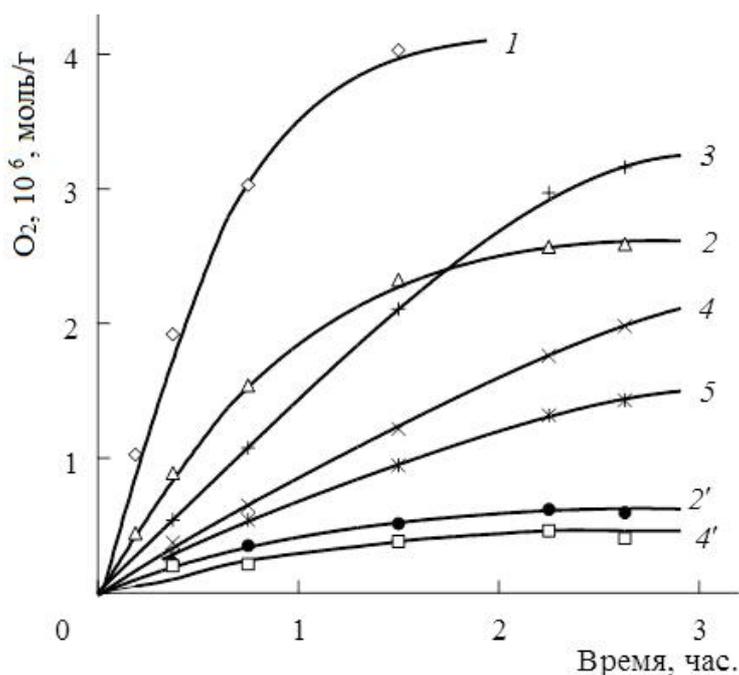


Рис. 4. Кинетика поглощения кислорода (кривая 1) и выделения газообразных продуктов при термоокислении (кривые 2-5) и термической деструкции ПБТ (кривые 2', 4') в атмосфере гелия. 1 – CO₂; 2 и 2' – CO; 3 – CO₂; 4 и 4' – H₂O; 5 – CH₂O (270 °С).

В условиях синтеза ПБТ (вторая стадия синтеза, которая осуществляется при 250 °С и остаточном давлении 0,1 мм. рт. ст.) процесс деструкции полимера может инициироваться остаточным кислородом. В том случае, когда термоокислительная деструкция ПБТ осуществляется при повышенных температурах, заметно изменяется состав газообразных продуктов и их количество по сравнению с умеренными температурами термоокисления.

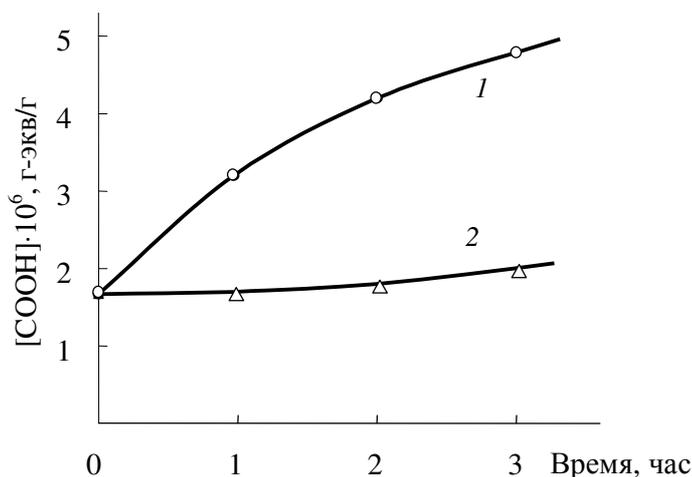
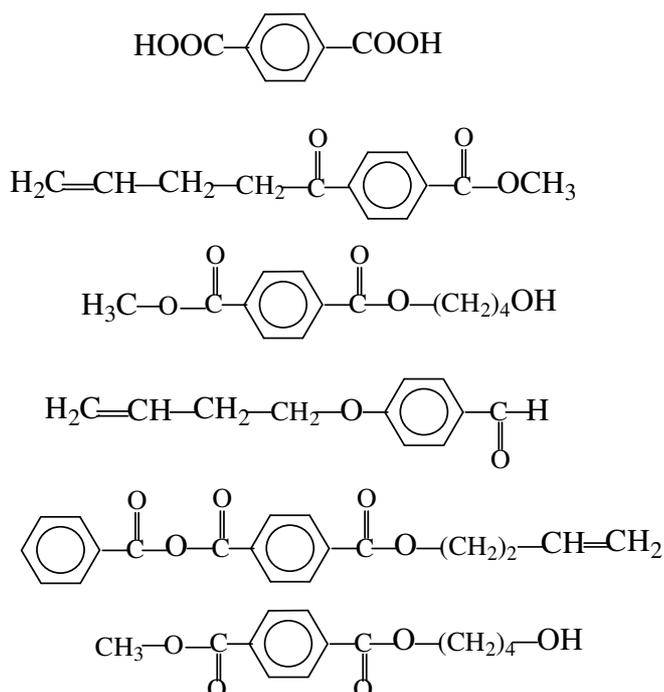


Рис. 5. Изменение количества COOH-групп при нагревании ПБТ в окислительной среде и в вакууме (270 °С, 3 часа); 1 – в кислороде (P = 40 кПа); 2 – в вакууме.

Исследования показали, что термоокислительная деструкция ПБТ носит радикально-цепной характер, которая сопровождается образованием летучих – H₂O, CO, CO₂, низкомолекулярных альдегидов, кислых и гидроксилсодержащих продуктов, а также соединений, которые имеют в своем составе разные функциональные группы. При этом наблюдается следующая закономерность: с повышением температуры окисления ПБТ, имеет место другой процесс – гомолитический распад полимерных цепей, что хорошо подтверждается составом идентифицированных соединений. Они представляют собой трансформированные фрагменты полимерной цепи:



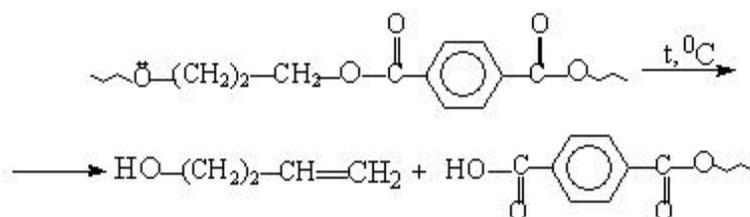
4.3. Термическая деструкция стабилизированного полибутилентерефталата

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

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

Методом пиролитической хромато-масс-спектрометрии было показано, что термическая деструкция ПБТ в интервале 250-300 °С сопровождается образованием оксидов углерода (СО, СО₂), воды, ряда предельных и непредельных углеводородов (преимущественно бутилена), бензойной и терефталевой кислот. Кроме того образуется смесь олигомерных сложных эфиров продуктов фрагментации полимерной цепи.

Одним из направлений термического распада ПБТ может являться разрыв простой эфирной и сложноэфирной связи с образованием гидроксильной и карбоксильной групп за счет миграции атома водорода метиленового фрагмента цепей ПБТ подтверждается данными масс-спектральных исследований продуктов термолиза к кислороду:



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

На рис. 6 и 7 приведены кривые изменения среднечисловой степени полимеризации и числа концевых групп в процессе термической деструкции ПБТ при температурах 250-270 °С. Линейный характер зависимостей свиде-

тельствует о том, что деструкция ПБТ протекает по закону случая, что приводит к распаду полимерной цепи с образованием газообразных, жидких и смолообразных продуктов деструкции.

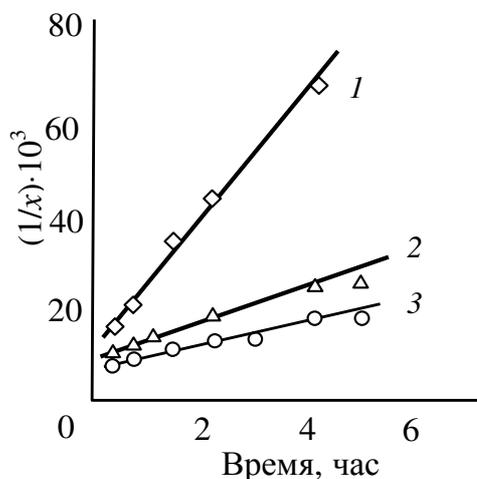


Рис. 6. Зависимость обратного значения среднечисловой степени полимеризации от продолжительности термической деструкции ПБТ при 280 °C (1); 270 °C (2) и 260 °C (3).

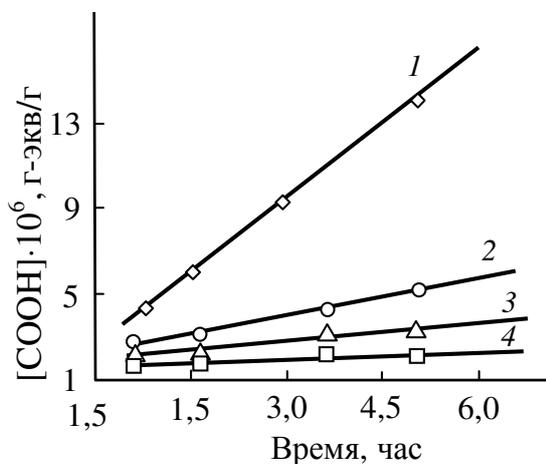


Рис. 7. Зависимость концентрации концевых карбоксильных групп от продолжительности термической деструкции ПБТ при 280 °C (1), 270 °C (2), 260 °C (3) и 250 °C (4).

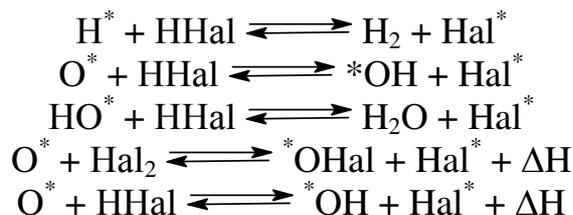
Таким образом, исследования термической и термоокислительной деструкции ПБТ в области температур синтеза и переработки полимера позволили установить, что в этих температурных диапазонах уровень деструктивных процессов крайне незначителен и стабилизирующая система эффективно препятствует развитию этих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

4.4. Стабилизированные полибутилентерфталаты пониженной горючести

Для ряда отраслей техники, в том числе автомобильной, кабельной, самолетостроения, электротехники пониженная горючесть полимерных материалов является обязательным условием для их применения. Понижение го-

рючести полимерных материалов обеспечивается различными способами, в том числе введением атомов галоида в полимерную цепь или добавлением в готовый полимер добавок-антипиренов, снижающих горючесть.

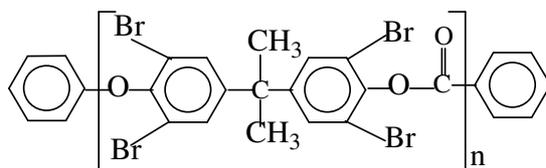
Эффективность замедления реакций в пламени галогенсодержащими антипиренами обусловлено реакциями галогеноводорода (HHal) с активными радикалами и кислородом, что приводит к образованию менее активных радикалов или молекулярных продуктов:



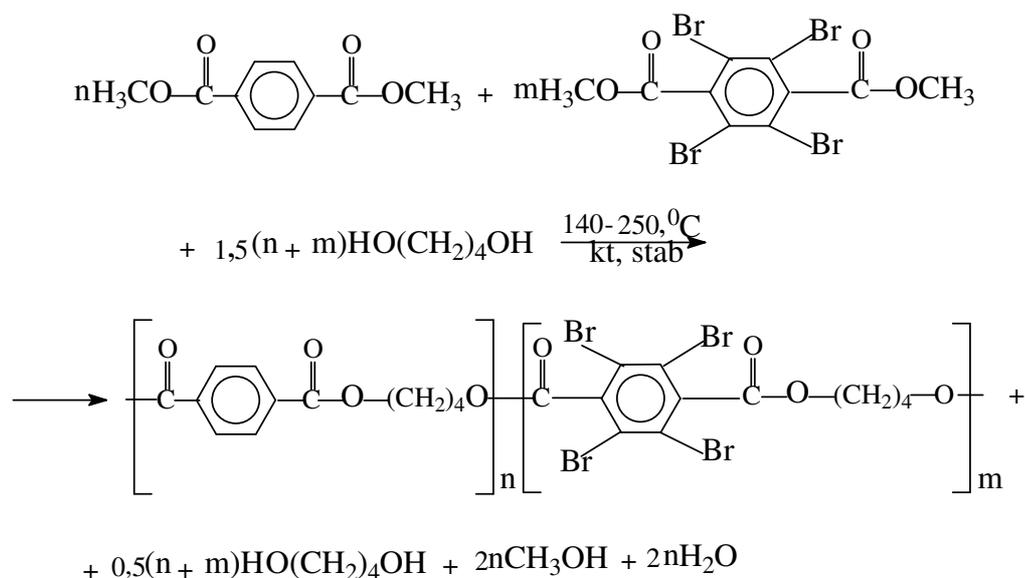
В результате таких процессов происходит снижение концентрации активных радикалов в пламени.

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

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



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



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

Таблица 5

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

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

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

По величине коксового остатка можно судить о степени влияния бромсодержащих добавок на процесс термической деструкции и коксообразования ПБТ. Добавки тормозят развитие цепных процессов, уменьшая образова-

ние газовой фазы (легких углеводородов), что неизбежно приводит к накоплению кокса в продуктах термической деструкции ПБТ.

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

Таблица 6.

Зависимость времени сгорания ПБТ от содержания бромсодержащего антипирена

№ п/п	Состав композиции	Время сгорания, с
1	ПБТ (без добавок)	27
2	ПБТ + 5 % АПп [*]	Затухает через 17 с
3	ПБТ + 5 % АПгр ^{**}	Затухает через 16 с
4	ПБТ + 10 % АПс ^{***}	Затухает через 12 с

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

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

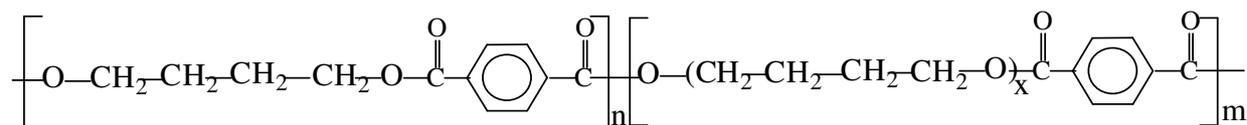
Глава V. Блоксополимеры на основе полибутелентерефталата

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

Синтез БСП осуществлен с целью получения широкого ассортимента материалов, обладающих широким спектром свойств: от термопластов до эластомеров и термоэластопластов, обладающих минимальным внутренним

напряжением, за счет введения «эластичного» блока.

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



где $x = 14$ и 28

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

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

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

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

**Свойства полибутилентерефталат-политетраметиленоксидных
блоксополимеров**

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

Представленный в табл. 7 диапазон физико-механических свойств блоксополимеров позволяет рекомендовать их для изготовления различных изделий: шланги, прокладки, изоляцию для кабелей и проводов различного назначения, в том числе в качестве изоляции для оптоволоконных кабелей, а также полимер-полимерные композиционные материалы.

**Глава VI. Разработка нанокompозитов на основе
полибутилентерефталата и органомодифицированных алюмосиликатов**

Развитие нанотехнологий является одной из самых приоритетных задач науки и техники. Одним из таких направлений является разработка и изучение полимерных нанокompозитов, обладающих повышенной прочностью и пониженной горючестью. Значительного увеличения прочностных и других характеристик удалось достигнуть введением в полимерную матрицу наноразмерных наполнителей силикатной природы. Основная особенность этих час-

тиц – это резкое увеличение площади контакта полимер-наполнитель по сравнению с обычными наполнителями микронных размеров.

6.1. Синтез и структура органоимодифицированных слоистых силикатов

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

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

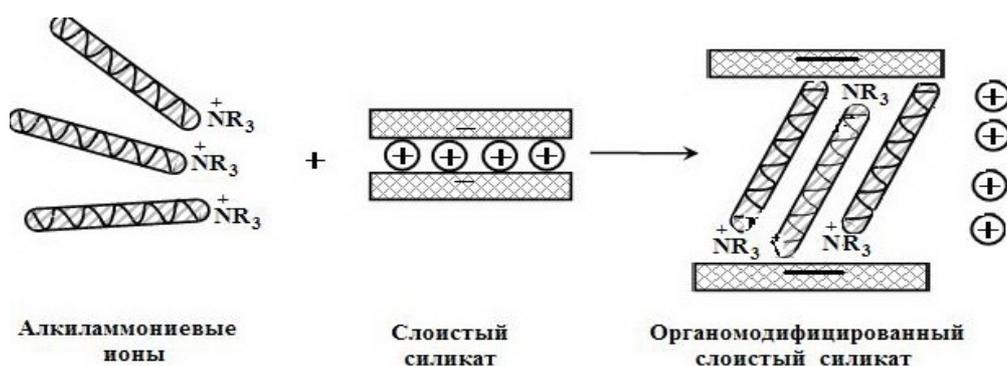


Рис. 8. Схема органической модификации слоистого силиката.

Нами изучено влияние длины углеводородной цепи аммониевого катиона на набухание в органических жидкостях и изменение межслоевого расстояния между пластинами «Нальчикита» (табл. 8).

Исследования показали, что для эффективного набухания слоистого силиката требуются аммониевые соли, содержащие углеводородный радикал длиной не менее 12 углеродных атомов (рис. 9). При этом обнаружено, что межплоскостное расстояние ступенчато увеличивается с увеличением длины углеводородной цепи алифатического радикала модификатора (рис. 10). Оптимальные результаты были получены на додециловом комплексе, который был выбран в качестве основного модификатора.

**Четвертичные аммониевые соли, используемые
для органомодификации «Нальчикита»**

Название соли	Формула соли
Бутилтриметиламмоний хлорид	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \text{Cl}^-$
Октилтриметиламмоний хлорид	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \text{Cl}^-$
Додецилтриметиламмоний хлорид	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_9-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \text{Cl}^-$
Бензилдиметилгексадециламмоний хлорид	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_{13}-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5 \text{Cl}^-$
Бензилдиметилоктадециламмоний хлорид	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_{15}-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5 \text{Cl}^-$

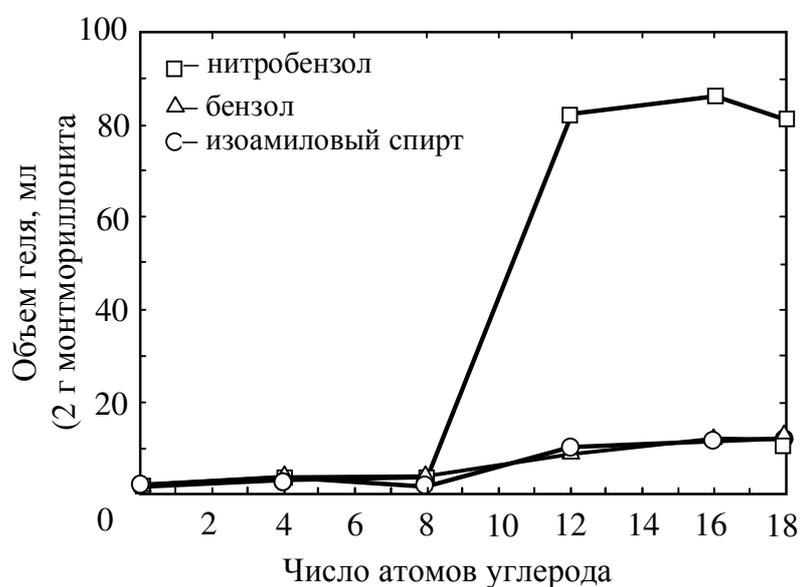


Рис. 9. Влияние длины алифатической цепи радикала аммониевого катиона на набухание органомодифицированного монтмориллонита в органических жидкостях.

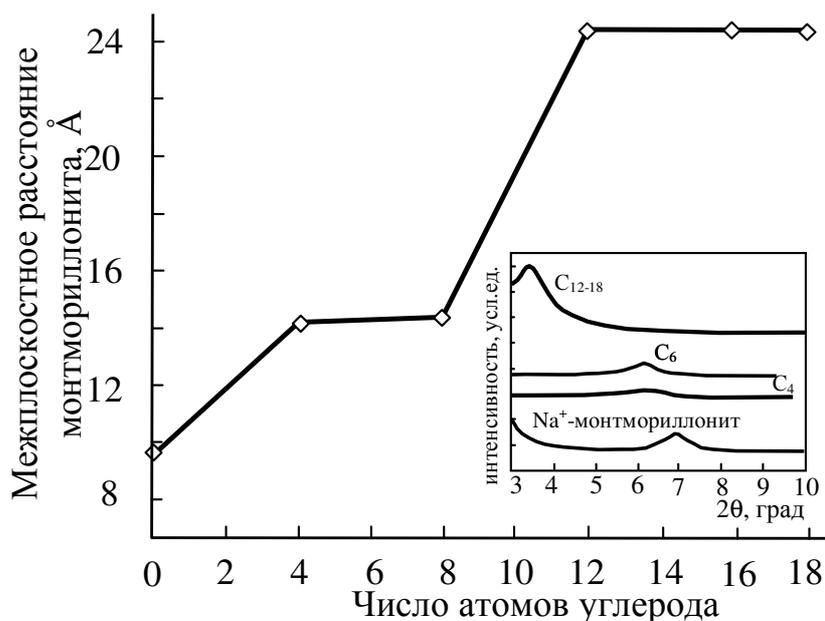


Рис. 10. Влияние длины цепи алифатического радикала аммониевого катиона на межплоскостное расстояние монтмориллонита.

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

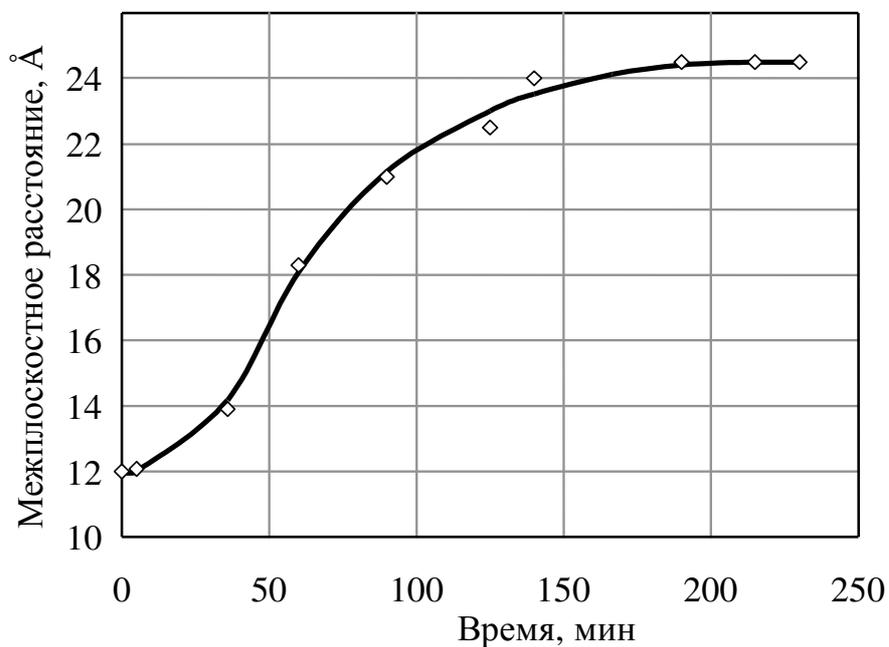


Рис. 11. Изменение межплоскостного расстояния «Нальчикита» от времени модификации додецилтриметиламмоний хлоридом.

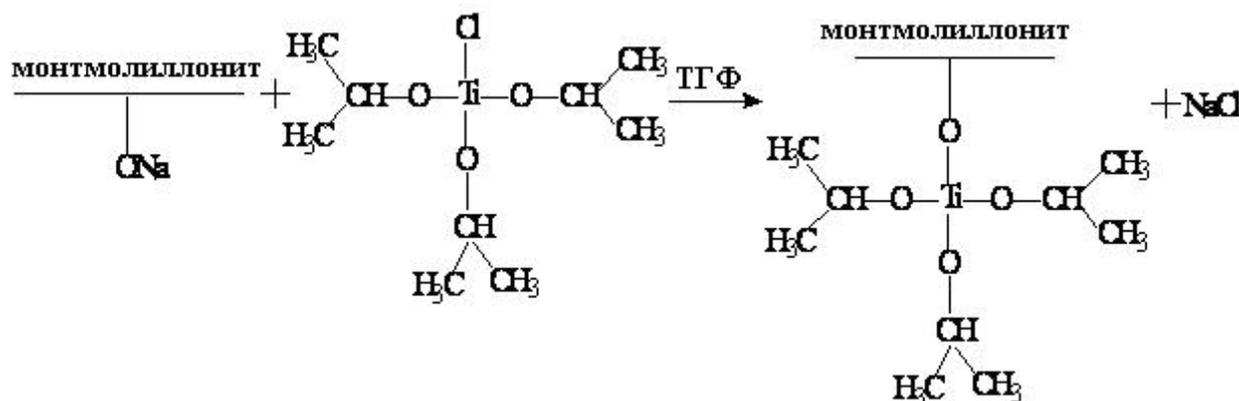
Из рисунка видно, что оптимальным временем модификации слоистого силиката является 200 мин и выше.

6.2. Полибутилентерефталат-слоистосиликатные наноконкомпозиты

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

6.2.1. Синтез ПБТ-слоистосиликатных наноконкомпозитов на основе органо-модифицированного монтмориллонита, выполняющего роль нанонаполнителя и катализатора процесса поликонденсации

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



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

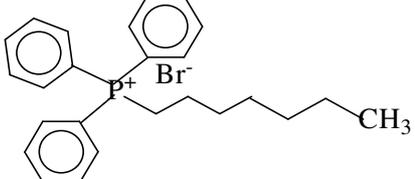
Вторая стадия – поликонденсация, также протекает при 210-250 °С в вакууме (< 0,5 мм. рт. ст.) в течение 4-6 часов. Реакцию контролировали по выходу бутандиола.

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

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

Таблица 9

Наноразмерные органомодифицированные слоистые силикаты

Название	Свойства		
	Органический модификатор	Катионообменная емкость	Потеря массы при 600 °С, %
«Нальчикит-М»	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_9-\text{CH}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2 \text{Cl}^-$	95 мг-экв/100 г глины	24
«Бентонит-42»		92 мг-экв/100 г глины	32

Количество введенного органомодифицированного слоистого силиката и вязкостные характеристики синтезированных нанокомпозитов представлены в таблице 10.

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

Таблица 10

Вязкость нанокомпозитов на основе ПБТ и модифицированных слоистых силикатов

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

6.2.2. Получение нанокомпозитов в расплаве

Нанокомпозиты на основе ПБТ и органомодифицированного слоистого силиката получали методом смешения в расплаве при температуре 240 °С в течение 15 мин. Смешение проводили с добавлением в расплав полимера стабилизирующей системы на основе Ирганокса-1010, Иргафоса и гипофосфита натрия. Количество и соотношение стабилизаторов взяты исходя из результатов предварительных исследований. В таблице 11 приведены составы нанокомпозитов, полученных на основе ПБТ и органомодифицированного слоистого силиката.

Таблица 11

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

Полимерная матрица	Нанонаполнитель	Содержание нанонаполнителя, масс. %
ПБТ	«Нальчикит-М»	1
		3
		5
		7
ПБТ	«Бентонит-42»	1
		3
		5
		7

Содержание нанонаполнителя в композитах варьировали от 1 до 7 масс. %. Выбор такого количества нанонаполнителя обусловлен необходимостью сравнения структуры и свойств нанокомпозитов, полученных различными способами.

6.2.3. Исследование свойств нанокомпозитов на основе полибутилентерефталата и органофункционализированных слоистых силикатов

Свойства нанокомпозитных полимерных материалов зависят от характера распределения наполнителя в матрице. Для изучения степени распределения органофункционализированного слоистого силиката в полимерной матрице – ПБТ применяли метод рентгенолучевой дифракции. На рис. 12 представлены данные исследований для нанокомпозитов с различным содержанием слоистого силиката – «Нальчикита-М».

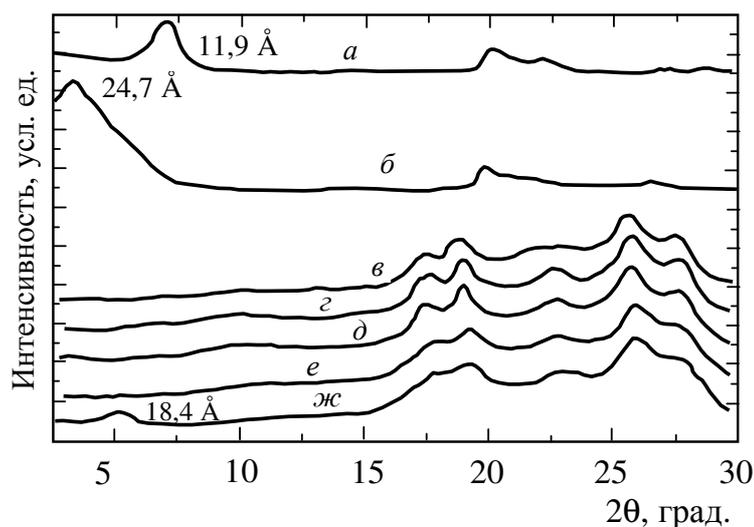


Рис. 12. Данные рентгенолучевой дифракции: *а* – «Нальчикит»; *б* – «Нальчикит-М»; полибутилентерефталаты, полученные в процессе синтеза с определенным массовым содержанием «Нальчикита-М»; *в* – 0 %; *г* – 1 %; *д* – 3 %; *е* – 5 %; *ж* – 7 %.

Из приведенного рисунка следует, что для «Нальчикита-М» имеет место характерный пик в области $2\theta=3,5^\circ$ ($d=2,47$ нм). Дифрактограммы ПБТ, синтезированных в присутствии «Нальчикита-М» вплоть до 5 % масс. показывают на отсутствие этого характерного пика, что свидетельствует о трансформировании первичной структуры слоистого силиката в иную структуру, что подтверждается отсутствием характерного для «Нальчикита-М» пика в

области $2\theta=3,5^\circ$. Вероятно, имеет место разделение пластин алюмосиликата на отдельные слои, что способствует полной эксфолиации глины в полимерной матрице.

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

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

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

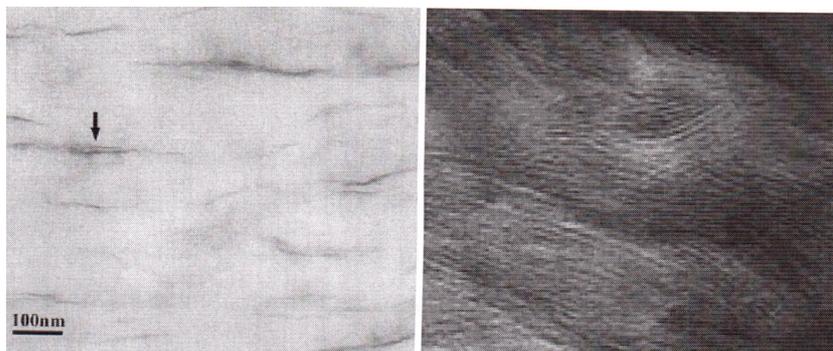


Рис. 13. Микрофотографии трансмиссионной электронной микроскопии поверхности нанокompозита ПБТ + 7 % «Нальчикита – М».

Выполненные исследования позволяют определиться с оптимальным составом нанокompозита на основе ПБТ и органомодифицированного слоистого силиката – «Нальчикита-М».

6.2.4. Свойства полибутилентерефталат-слоистосиликатных нанокompозитов

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

Таблица 12

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

Состав композита		Свойства	
		Предел текучести, МПа	Модуль упругости, ГПа
ПБТ + «Нальчикит-М»	0	52	1,90
	1	62	2,24
	3	74	2,45
	5	81	2,50
	7	75	2,58
ПБТ + «Бентонит-42»	1	60	2,20
	3	75	2,44
	5	79	2,50
	7	74	2,55

Из приведенных данных следует, что прочностные свойства нанокompозитов на основе ПБТ заметно выше аналогичных свойств ПБТ. Рост прочностных свойств отмечается в том случае, если процент введения слоистого силиката не превышает 5% масс. Выше этого значения имеет место тенденция к снижению механических свойств нанокompозитов.

Таким образом, имеет место корреляция структура – свойства нанокompозитов. Оптимальной структуре отвечают высокие механические свойства.

6.2.5. Термостойкость полибутилентерефталат-слоистосиликатных нанокompозитов

Введение органомодифицированного слоистого силиката в ПБТ не может не сказаться и на другие его свойства (в случае его оптимального рас-

пределения в матрице).

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

На рис. 14 приведены кривые ТГА нанокompозитов на основе ПБТ и органомодифицированного слоистосиликатного наполнителя – «Нальчикита-М» и исходного органомодифицированного «Нальчикита-М».

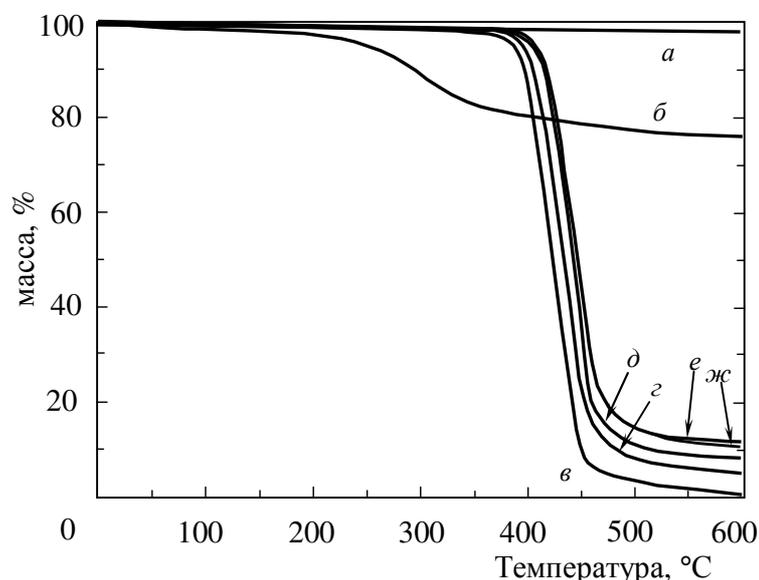


Рис. 14. Кривые ТГА. *а* – «Нальчикит»; *б* – «Нальчикит-М»; *в* – полибутилентерефталат; *г*, *д*, *е*, *ж* – нанокompозиты с масс. % содержанием «Нальчикита-М», полученные в процессе синтеза: *г* – 1 %; *д* – 3 %; *е* – 5 %; *ж* – 7 %.

Анализ термогравиметрических кривых (рис. 14) показывает, что все композиты устойчивы до 400 °C, исходный ПБТ начинает заметно деструктурировать при температуре выше 370 °C. Органомодифицированный монтмориллонит деструктурирует при температурах выше 200 °C (кривая *б*), что указывает на его прочную химическую связь с неорганической составляющей. Практически в реальных режимах переработки нанокompозитов сохраняется устойчивость связи органомодификатор – пластина алюмосиликата, что обеспечивает сохранение надмолекулярной структуры матрица – наполни-

тель. В таблице 13 приведены эмпирические константы, рассчитанные из кривых ТГА. Анализ образцов выполнялся на воздухе (скорость нагрева 5 °/мин).

Таблица 13

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

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

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

В таблице 14 приведены результаты исследований термоокислительной стабильности расплавов полибутилентерефталат-слоистосиликатных нанокompозитов.

Таблица 14

Термоокислительная стабильность расплавов полибутилентерефталат-слоистосиликатных нанокompозитов

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

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

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

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

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

Глава VII. О направлениях практического использования результатов исследований

В результате проведенных исследований разработана технология получения ПБТ, блоксополимеров на его основе и олигофурифта, нанокompозитных материалов на основе ПБТ и органомодифицированного монтмориллонита Герпегежского происхождения (КБР).

Совместно с РУП «Могилевское объединение химволокно» (Республика Беларусь) разработаны технологический регламент и технические условия на ПБТ и блоксополимеры. Смонтирована технологическая линия по получению ПБТ и материалов на его основе производительностью 6 тыс. т. в год.

Совместно с Роснано и европейской компанией «Лурги-Цимер» разработан бизнес-план и технологический процесс производства ПБТ, блоксопо-

лимеров и нанокompозитов общей мощностью 70 тыс. т. в год.

Выводы

1. На основе комплексного исследования реакций синтеза и свойств полибутилентерефталата развито научное направление, результатом которой явилось решение важной научно-технической проблемы – разработка промышленной технологии получения полибутилентерефталатных блок-сополимеров, композитных и нанокompозитных материалов на основе полибутилентерефталата.
2. Методом газо-жидкостной хроматографии определены основные продукты, образующиеся на 1-ой и 2-ой стадиях реакции синтеза полибутилентерефталата. Установлены температурно-временные параметры реакции на стадиях переэтерификации и поликонденсации, приводящие к образованию высокомолекулярного продукта и регулируемым количеством побочного продукта реакции - тетрагидрофурана, образующегося в результате циклизации бутандиола.
3. Исследована и предложена новая каталитическая система для реакции поликонденсации, включающая наряду с тетрабутоксититаном, борный ангидрид и борную кислоту. Предложенная каталитическая система проявляет повышенную эффективность на стадиях поликонденсации в расплаве и на стадии твердофазной поликонденсации, что приводит к оптимизации времени поликонденсации и получению полибутилентерефталата с повышенной молекулярной массой.
4. С целью повышения термической стабильности полибутилентерефталата, исследовано влияние природы и соотношения стабилизаторов на термические свойства полибутилентерефталата. Достигнуто существенное повышение термической стабильности полибутилентерефталата при использовании в качестве стабилизирующей системы смеси Ирганокса – 1010, тринонилфенилфосфита и гипофосфита натрия, взятых в оптимальных соотношениях.
5. Установлена корреляция между термической стабильностью полибути-

лентерефталата и концентрацией концевых карбоксильных групп полимера, когда в качестве меры термостабильности используется технологический параметр, обозначаемый «коэффициентом термостабильности».

6. Термическая и термоокислительная деструкция полибутилентерефталата исследованы в присутствии оптимального состава стабилизирующей системы. Определены основные продукты деструкции и закономерности их образования. Термоокислительная деструкция имеет радикальный характер и сопровождается распадом алифатической части (тетраметиленовой группы) цепи полимера. Термическая деструкция протекает по закону случая, однако, как и термоокислительная деструкция, осложнена термогидролитическими процессами.
7. Совместной поликонденсацией бутандиола, олиготетраметиленоксида с диметилтерефталатом синтезированы полиблочные блоксополимеры, являющиеся термоэластопластами. При этом блоксополимеры, содержащие выше 10 % эластомерных фрагментов идентифицируются как двухфазные системы, совмещающие в себе высокие значения прочностных свойств с повышенной эластичностью. Как показали ДСК-исследования обращение фаз наблюдается в области 40-60 % содержания эластичного блока. За этой областью следуют составы, когда сплошной фазой является эластичная и свойства полимера соответствуют свойствам эластомера.
8. Проведено исследование свойств полимер-полимерных композитов на основе полибутилентерефталата и полибутилентерефталат-политетраметиленоксидных блоксополимеров, полученных экструзией на двухшнековом экструдере предварительно смешанных гранулятов. Изучены физические свойства в зависимости от соотношения полимеров и состава блоксополимеров. Разработана большая группа материалов со свойствами термоэластопластов.
9. Полимер-полимерные композиты на основе полибутилентерефталата и блоксополимера, содержащие 10 % эластомерных блоков, отличаются повышенными значениями прочностных свойств, а также повышенной эла-

стичностью (удлинение при разрыве до 300 %). Наблюдаемое сохранение прочностных свойств в полимер-полимерном композите может быть объяснено равномерным распределением эластомерной фазы в матрице полибутилентерефталата.

10. Введением органомодифицированных слоистых силикатов непосредственно в процессе синтеза, а также совмещением при двушнековой экструзии получены нанокомпозиты на основе полибутилентерефталата. Рентгеноструктурным анализом и электронной микроскопией подтверждены образование эксфолиированных структур. При этом лучшее распределение наноразмерных слоев монтмориллонита наблюдается при получении нанокомпозита в процессе синтеза. Показано улучшение комплекса механических и термических свойств при введении органомодифицированного монтмориллонита в количестве 1-5 масс. %.
11. Разработан способ получения модифицированного монтмориллонита с использованием бентонита Российского месторождения (Герпегежские месторождения, Кабардино-Балкарская республика). Сравнительный анализ свойств нанокомпозитов на основе полибутилентерефталата показал, что полученные нами органомодифицированные слоистые силикаты не уступают по своей эффективности известным европейским и американским маркам.
12. С целью совмещения функций нанонаполнителя и катализатора в модифицированном монтмориллоните, нами разработан способ его получения с применением титанорганических соединений. С использованием синтезированных производных монтмориллонита были получены полибутилентерефталат и термоэластопласты различного состава. По своей каталитической активности, модифицированные монтмориллониты не уступают известным и ранее разработанным нами катализаторам синтеза полибутилентерефталата.
13. Предложена модифицированная технологическая схема производства полибутилентерефталата, а также композитных и нанокомпозитных мате-

риалов. Совместно с Республиканским унитарным предприятием «Химволокно» (г. Могилев, Республика Беларусь), освоено производство полибутилентерефталата и термоэластопластов.

14. На основе полибутилентерефталата и блоксополимеров, полученных по разработанной нами технологии, совместно с ВНИИКП разработаны и испытаны материалы для оболочек оптоволоконных кабелей. Совместно с ФГУП «ВИАМ» разработаны материалы с пониженной горючестью, пригодные для оформления внутренних интерьеров самолетов. Разработанные материалы также пригодны для получения изделий электротехнического назначения, производства деталей в автомобилестроении и других отраслях промышленности.

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:

Статьи в рецензируемых научных журналах:

1. Микитаев, М.А. Нанокompозитные полимерные материалы на основе органоглин / М.А.Микитаев, А.К.Микитаев, А.А.Каладжян, О.Б.Леднев // Пластические массы. - 2004. - № 12. - С. 45-50.
2. Микитаев, М.А. Нанокompозитные полимерные материалы на основе органоглин с повышенной огнестойкостью / М.А.Микитаев, А.К.Микитаев, А.А.Каладжян, О.Б.Леднев, Э.М.Давыдов // Пластические массы. - 2005. - № 4. - С. 26-31.
3. Микитаев, М.А. Полибутилентерефталат, модифицированный полиформальоксиматом / М.А.Микитаев, Ю.И.Мусаев, Э.Б.Мусаева, В.А.Квашин, А.Ю.Беданокoв // Материаловедение. -2006. - № 7. - С. 21-24.
4. Микитаев, М.А. Некоторые новые подходы к синтезу ароматических полиэфиров / А.К.Микитаев, А.Ю.Беданокoв, М.А.Микитаев // Российский химический журнал (ЖРХО им. Д.И. Менделеева). - 2008. - Т. LII. - № 5. - С. 58-63.
5. Микитаев, М.А. Термические свойства нанокompозитных блоксополимеров на основе ПБТ и политетраметиленоксида / З.Т.Алакаева, М.А.Микитаев, О.Б.Леднев // Современные наукоемкие технологии. - 2012. - № 10. - С. 12-15.
6. Микитаев, М.А. Использование соединений бора в качестве эффективных антипиренов для полимерных материалов / Т.А.Борукаев, Ю.М.Саблирова, М.А.Микитаев // Материаловедение. - 2006. - № 5. - С. 29-34.
7. Микитаев, М.А. Механизм формирования межфазных слоев в полимерных нанокompозитах / А.Х.Маламатов, Г.В.Козлов, Е.М.Антипов, М.А.Микитаев // Перспективные материалы. - 2006. - № 5. - С. 54-58.

8. Микитаев, М.А. Состояние и перспективы производства полиэтилентерефталата / А.К.Микитаев, Ю.Е.Дорошенко, И.А.АидАлаа, М.А.Микитаев, Т.О.Керефов, А.Ю.Беданок, В.А.Борисов // Химическая промышленность сегодня. - 2006. - № 12. - С. 36-45.
9. Микитаев, М.А. Свойства полимерных нанокомпозитов на основе органофицированного Na^+ -монтмориллонита / В.А.Борисов, А.Ю.Беданок, А.М.Кармоков, М.А.Микитаев, М.А.Микитаев, Э.Р.Тураев // Пластические массы. - 2007. - № 5. - С. 30-33.
10. Микитаев, М.А. Основные направления переработки и использования вторичного полиэтилентерефталата / А.Ю.Беданок, В.А.Борисов, А.К.Микитаев, Т.О.Керефов, Э.М.Давыдов, М.А.Микитаев // Пластические массы. - 2007. - № 4. - С. 48-52.
11. Микитаев, М.А. Циклические олигомерные бутилентерефталаты: свойства и применение / В.В.Сазонов, М.А.Микитаев, А.К.Микитаев // Пластические массы. - 2011. - № 3. - С. 12-19.
12. Микитаев, М.А. Ресурс деформируемости нанокомпозитов полимер/органоглина с аморфно-кристаллической матрицей / Б.Ж.Джангуразов, Г.В.Козлов, М.А.Микитаев // Научные технологии. - 2012. - Т. 13. - № 6. - С. 13-17.
13. Микитаев, М.А. Полибутилентерефталат и нанокомпозиты на его основе / М.А.Микитаев // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. - 2013. - Т. III. - № 5. - С. 65-84.
14. Микитаев, М.А. Влияние типа переработки смесей полиэтилентерефталат/полибутилентерефталат на их ударную вязкость / М.А.Микитаев, Х.Ш.Яхьяева, Г.В.Козлов // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. - 2014. - Т. IV. - № 6. - С. 57-61.
15. Mikitaev, M.A. The composite models application for elastic modulus of blends poly(ethylene terephthalate)/poly(butylene terephthalate) description / M.A.Mikitaev, G.V.Kozlov, A.K.Mikitaev, G.E.Zaikov // Вестник Казанского технологического университета. - 2015. - Т. 18. - № 5. - С. 115-117.
16. Микитаев, М.А. Пластичность смесей полиэтилентерефталат/полибутилентерефталат / М.А.Микитаев, Г.В.Козлов, А.К.Микитаев, Г.Е.Заиков // Вестник Казанского технологического университета. - 2015. - Т. 18. - № 7. - С. 132-134.
17. Микитаев, М.А. Влияние скорости охлаждения на структуру смесей полиэтилентерефталат/полибутилентерефталат / М.А.Микитаев, Г.В.Козлов, Г.Е.Заиков, А.К.Микитаев // Вестник Казанского технологического университета. - 2015. - Т. 18. - № 7. - С. 139-142.
18. Микитаев, М.А. Зависимость прочности на разрыв смеси полиэтилентерефталат/полибутилентерефталат от интенсивности реакции трансэтерификации / М.А.Микитаев, Г.В.Козлов, Г.Е.Заиков, А.К.Микитаев // Вестник Казанского технологического университета. - 2015. - Т. 18. - № 7. - С. 145-147.
19. Mikitaev, M.A. The dependence of melt viscosity of polymer nanocomposites on type of carbon nanotubes fractal structures / M.A.Mikitaev, G.V.Kozlov,

- А.К.Микитаев, Г.Е.Заиков // Вестник Казанского технологического университета. - 2015. - Т. 18. - № 4. - С. 59-61.
20. Микитаев, М.А. Применение композитных моделей для описания модуля упругости смесей полиэтилентерефталат/полибутилентерефталат / М.А.Микитаев, Г.В.Козлов, А.К.Микитаев // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. - 2015. - Т. 12. - № 1. - С. 95-98.

Патенты:

21. Бейдер Э.Я., Петрова Г.Н., Перфилова Д.Н., Волкова Т.С., Микитаев А.К., Микитаев М.А., Шелгаев В.Н. Огнестойкая полимерная композиция и изделие, выполненное из нее // Патент на изобретение RUS 2254349, от 20.06.2005, бюллетень № 17.
22. Мусаев Ю.И., Машуков Н.И., Мусаева Э.Б., Микитаев М.А., Квашин В.А. Полимерная композиция // Патент на изобретение RUS 2261878, от 10.10.2005, бюллетень № 22.
23. Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Микитаев М.А., Квашин В.А. Полимерная композиция, применяемая в качестве конструкционного материала // Патент на изобретение RUS 2292366, от 27.01.2007, бюллетень № 3.
24. Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Хараев А.М., Жекамухов А.Б., Квашин В.А., Микитаев М.А. Полимерная композиция для конструкционных материалов // Патент на изобретение RUS 2303612, от 27.07.2007, бюллетень № 21.
25. Микитаев М.А., Беданокков А.Ю., Борисов В.А., Леднев О.Б., Микитаев А.К. Способ получения сложных полиэфиров с повышенной термостойкостью // Патент на изобретение RUS 2345098, от 27.01.2009, бюллетень № 3.
26. Микитаев А.К., Хаширова С.Ю., Микитаев М.А., Малкандуев Ю.А. Способ получения органоглины // Патент на изобретение RUS 2380316, от 27.01.2010, бюллетень № 3.
27. Микитаев А.К., Хаширова С.Ю., Микитаев М.А., Шоранова Л.О., Леднев О.Б. Нанокompозитный электроизоляционный материал // Патент на изобретение RUS 2468459, от 27.11.2012, бюллетень № 33.
28. Микитаев А.К., Микитаев М.А., Хаширова С.Ю., Абазова О.А., Хаширов А.А. Суперконцентрат и композиционные материалы на его основе // Патент на изобретение RUS 2513766, от 20.04.2014, бюллетень № 11.

Монография и статьи в зарубежных журналах и изданиях:

29. Микитаев, М.А. Механизмы упрочнения полимерных нанокompозитов / М.А.Микитаев, А.Х.Маламатов, Г.В.Козлов. - М.: РХТУ, - 2006.- 240 с.
30. Mikitaev, M.A. Polybutylene Terephthalate (PBT) Synthesis and Properties / М.А.Микитаев, Т.А.Ворухаев // Copyright 2006 by Koninklijke Brill, Leiden, The Netherlands. - 2008. - 180 p.
31. Mikitaev, M.A. Polymer/Silicate Nanocomposites Based on Organomodified Clays / М.А.Микитаев, А.К.Микитаев, О.В.Леднев, А.Ю.Беданокков // Poly-

- mers, Polymer Blends, Polymer Composites and Filled Polymers. Synthesis, Properties, Application. New York: Nova Science Publishers. - 2006. - P. 1-17.
32. Mikitaev, M.A. Properties of polymer nanocomposites based on organomodified Na^+ -montmorillonite / A.Yu.Bedanokov, A.K.Mikitaev, V.A.Borisov, M.A.Mikitaev // Journal of the Balkan Tribological Association. - 2007. - V. 13. - № 3. - P. 360-366.
 33. Mikitaev, M.A. Properties of brittle poly(butylene terephthalate) filled by short glassy fibers / G.V.Kozlov, G.E.Zaikov, M.A.Mikitaev, A.K.Mikitaev // J. Balkan Tribologic. Assoc. - 2007. - V. 13. - № 3. - P. 345-351.
 34. Mikitaev, M.A. Polymer/Silicate Nanocomposites Based on Organomodified Clays / A.K.Mikitaev, O.B.Lednev, A.Yu.Bedanokov, M.A.Mikitaev // Polymers Research Journal. - 2007. - V. 1. - Issue 1/2. - P. 95-110.
 35. Mikitaev, M.A. The properties of brittle poly(butylene terephthalate) filled by short glassy fibers / G.V.Kozlov, G.E.Zaikov, M.A.Mikitaev, A.K.Mikitaev // Progress in Chemical and Biochemical Physics, Kinetics and Thermodynamics. Ed. G.Zaikov. New York, Nova Science Publishers, Inc., - 2008. - P. 195-202.
 36. Mikitaev, M.A. Polymeric nanocomposites based on the organomodified layered silicates: structure, manufacture and properties / A.K.Mikitaev, A.Yu. Bedanokov, M.A.Mikitaev // Progress in Chemistry and Biochemistry: Kinetics, Thermodynamics, Synthesis, Properties and Applications. New York: Nova Science Publishers, Inc. - 2009. - V. 1. - P. 279-305.
 37. Mikitaev, M.A. Polymer/silicate nanocomposites based on organomodified clays / A.Yu.Bedanokov, A.K.Mikitaev, Yu.A.Malkanduev, G.E.Zaikov, A.A.Kaladzhyan, O.B.Lednev, M.A.Mikitaev // Molecular and high molecular chemistry. New York: 2009. - Chapter 16. - P. 155-168.
 38. Mikitaev, M.A. Polymer/Silicate Nanocomposites Based on Organomodified Clays / A.K.Mikitaev, O.B.Lednev, A.Yu.Bedanokov, M.A.Mikitaev // Polymers as Natural Nanocomposites, Series: Nanotechnology Science and Technology Polymer Science and Technology. New-York: Nova Science Publishers, Inc., 2011. - P. 81-98.
 39. Mikitaev, M.A. Polymer/silicate nanocomposites based on organomodified clays / A.K.Mikitaev, A.Yu.Bedanokov, O.B.Lednev, M.A.Mikitaev // Polymers as Natural Nanocomposites. - 2011. - P. 81-98.