

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Кабардино-Балкарский государственный университет
им. Х.М. Бербекова»

Микитаев Муслим Абдулахович

ПОЛИБУТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТ, КОМПОЗИТНЫЕ И
НАНОКОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ЕГО ОСНОВЕ

02.00.06 – высокомолекулярные соединения

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

доктора химических наук

Нальчик – 2016

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	7
Глава 1. Обзор литературы	13
1.1. Синтез полибутилентерефталата, сополимеров и композитов на его основе.....	13
1.2. Твердофазная поликонденсация.....	21
1.3. Свойства полибутилентерефталата.....	33
1.3.1. Кристаллическая структура полибутилентерефталата.....	33
1.3.2. Физико-механические свойства полибутилентерефталата.....	35
1.4. Применение полибутилентерефталата.....	39
1.5. Производство полибутилентерефталата.....	45
1.6. Полимерные нанокompозитные материалы на основе природных слоистых силикатов.....	49
1.6.1. Методы синтеза полимерных нанокompозитов на основе слоистых силикатов.....	57
1.6.2. Структура нанокompозитов на основе монтмориллонита.....	62
1.6.3. Свойства полимерных нанокompозитов.....	65
Глава 2. Закономерности синтеза полибутилентерефталата повышенной молекулярной массы и термостойкости	71
2.1. Синтез полибутилентерефталата.....	71
2.2. Влияние термостабилизаторов на процесс синтеза полибутилентерефталата.....	73
Глава 3. Закономерности твердофазной поликонденсации полибутилентерефталата	84
Глава 4. Исследование свойств стабилизированного полибутилентерефталата	97
4.1. Влияние природы стабилизаторов на термоокислительную стабильность полибутилентерефталата.....	97
4.2. Термоокислительная деструкция стабилизированного полибутилентерефталата.....	102

4.3. Термическая деструкция стабилизированного полибутилентерефталата.....	113
4.4. Стабилизированные полибутилентерефталаты пониженной горючести.....	119
Глава 5. Блоксополимеры на основе полибутилентерефталата.....	133
5.1. Синтез блоксополимеров на основе полибутилентерефталата.....	133
5.2. Физико-механические свойства блоксополимеров на основе полибутилентерефталата.....	137
Глава 6. Разработка нанокompозитов на основе полибутилентерефталата и органо-модифицированных алюмосиликатов.....	145
6.1. Синтез и структура органо-модифицированных слоистых силикатов.....	146
6.2. Полибутилентерефталат-слоистосиликатные нанокompозиты.....	158
6.2.1. Синтез ПБТ-слоистосиликатных нанокompозитов на основе органо-модифицированного монтморрилонита, выполняющего роль нанонаполнителя и катализатора процесса поликонденсации.....	158
6.2.2. Получение нанокompозитов ПБТ/органо-модифицированный монтморрилонит в процессе смешения в расплаве.....	165
6.2.3. Исследование свойств нанокompозитов на основе полибутилентерефталата и органо-модифицированных слоистых силикатов.....	167
6.2.4. Термостойкость полибутилентерефталат-слоистосиликатных нанокompозитов.....	176
6.3. Синтез и основные свойства нанокompозитов на основе БСП.....	184
6.3.1. Получение нанокompозитов на основе БСП и органо-модифицированного слоистого силиката.....	184
6.3.2. Исследование термических свойств нанокompозитов на основе БСП и органо-модифицированного слоистого силиката.....	189
6.3.3. Физико-механические свойства нанокompозитов БСП/органоглина.....	194
6.3.4. Оценка горючести нанокompозитов БСП/органоглина.....	199

Глава 7. О направлениях практического использования результатов исследований.....	204
Приложения.....	211
1. Методики синтеза полибутилентерефталата.....	211
2. Методика синтеза полибутилентерефталата твердофазной поликонденсацией.....	211
3. Методика синтеза полибутилентерефталат- политетраметиленоксидных (ПБТ-ПТМО) БСП.....	212
4. Методика органомодификации нальчикита.....	213
5. Методы исследования полибутилентерефталата, композитов и нанокompозитных материалов на его основе.....	215
6. Использованные вещества и их характеристики.....	219
Заключение.....	221
Выводы.....	222
Литература.....	226

ПЕРЕЧЕНЬ ПРИНЯТЫХ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

Полимеры

ПБТ – полибутилентерефталат;

ПЭТФ – полиэтилентерефталат;

ПА – полиамид;

ПММА – полиметилметакрилат;

ПТМО – политетраметиленоксид;

ПЭФ – полиэфиры;

ЖКП – жидкокристаллические полимеры;

БСП – блоксополимер;

Экспериментальные методы и физико-химические понятия

ТФП – твердофазная поликонденсация;

ДТА – дифференциальный термический анализ;

ТГА – термогравиметрический анализ;

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия;

ГЖХ – газо-жидкостная хроматография;

ЯМР – ядерно-магнитный резонанс;

ПТР – показатель текучести расплава;

$K_{30/5}$ – отношение $ПТР_{30}/ПТР_5$;

$T_{ст}$ – температура стеклования;

$T_{пл}$ – температура плавления;

$[\eta]$ – приведенная вязкость;

M_w – среднемассовая молекулярная масса;

M_n – среднечисловая молекулярная масса;

M_w / M_n – полидисперсность;

ОМС – органомодифицированный слоистый силикат;

ММТ – монтмориллонит;

НИП – неидентифицированный продукт;

Alk – алифатическая группа;

Ar – ароматика;

ДМТ – диметилтерефталат;

БД – бутандиол-1,4;

ТГФ – тетрагидрофуран;

ТНФФ – тринонилфенилфосфит;

HHal – галогеноводород;

kat – катализатор;

stab – стабилизатор;

АП – антипирен;

КО – коксовый остаток;

КИ – кислородный индекс;

E – модуль упругости;

A_p – ударная вязкость;

v_2 – скорость горения;

C – концентрация.

ВВЕДЕНИЕ

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 полиэфинов. 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 и электротехнике.

Цель работы:

- исследование закономерностей синтеза полибутилентерефталата в

присутствии каталитических систем, установление оптимального состава смеси катализаторов;

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

- разработка широкого ассортимента композитных и нанокompозитных материалов на основе полибутилентерефталата и его сополимеров, в том числе, 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 и выявление влияния температурно-временных параметров и природы каталитических систем на основные свойства конечного продукта;

- синтез полиэфирных блоксополимеров на основе полибутилентерефталата и олиготетраметилэтиленгликоля с целью получения широкого ассорти-

мента материалов с характеристиками пластмасс и эластомеров;

- получение материалов пониженной горючести на основе полибутилентерефталата и модифицированных слоистых силикатов путем применения различных способов введения наполнителя;

- разработка органомодифицированной глины, сочетающие 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 волоконно-оптических кабелей, при разработке 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, тринионилфенилфосфита 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 закономер-

ности их образования в результате распада алифатической части цепи полимера, деструкции по закону случая, а также термогидролитических процессов.

В результате совместной поликонденсации бутандиола, олиготетраметиленоксида с диметилтерефталатом получены новые полиблочные блоксополимеры с регулируемыми физико-механическими свойствами. Введение синтезированных блоксополимеров в полибутилентерефталат на стадии компаундирования приводит к получению композитов с повышенными прочностными характеристиками.

Исследованы закономерности синтеза модифицированного монтмориллонита с использованием бентонита Российского месторождения (Герпегеж, КБР) и получения нанокомпозитов в процессе синтеза, а также при переработке полибутилентерефталата. Установлено, что лучшее распределение наноразмерных слоев монтмориллонита с образованием эксфолиированных структур происходит при получении в процессе синтеза полибутилентерефталата.

Практическая ценность. В результате проведенных исследований разработана промышленная технология получения полибутилентерефталатных блоксополимеров, композитов и нанокомпозитов на основе полибутилентерефталата. В свою очередь это позволила 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 маркам.

На основе полибутилентерефталата и блоксополимеров, полученных по разработанной нами технологии созданы и испытаны материалы с пониженной горючестью, предложенные для использования в качестве оболочек

электрических кабелей, а также в авиа- и автомобилестроении.

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, Иргафос 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 стабилизаторов и их смесей на термостабильность ПБТ. Исследование путей снижения горючести ПБТ;
- синтез и исследование свойств полибутилентерефталат-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 Russian Academy of Sciences A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds (INEOS) (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.); II-IX Международной научной конференции «Новые полимерные материалы» (г. Нальчик, 2005-2012 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.

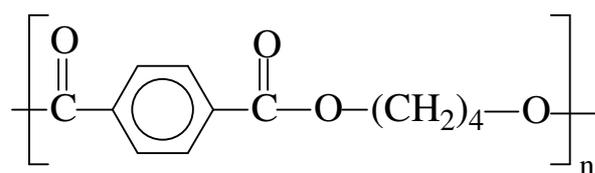
Глава 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Полибутилентерефталат (ПБТ), являясь термопластичным полимером, представляет большой интерес, как перспективный конструкционный материал для современной техники с относительной легкостью и экономичностью при переработке [1-4].

Полибутилентерефталат синтезирован относительно давно [5], но независимо от этого, данный полимер привлекает большое внимание химиков-полимерщиков и технологов, занимающихся его производством. Этому свидетельствует ежегодный рост объемов производства ПБТ в мире примерно на 5-7%. При этом расширяются и области применения ПБТ и композиционных материалов на его основе в различных отраслях [6-8], что и приводит к ужесточению требований к ПБТ.

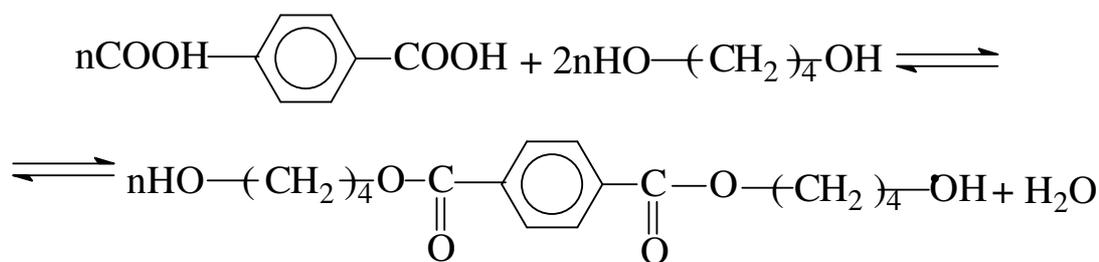
1.1 Синтез полибутилентерефталата, сополимеров и композитов на его основе

Полибутилентерефталат (ПБТ) – является сложным жирноароматическим полиэфиром с общей формулой:



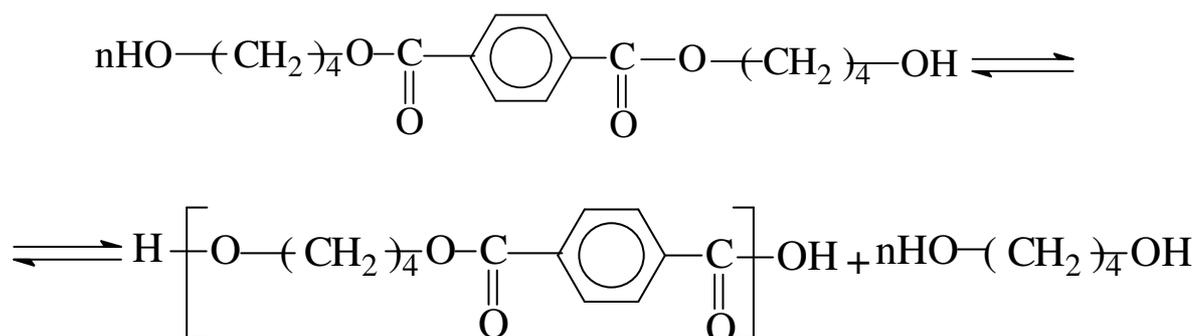
ПБТ получают различными методами. Одним из основных способов его синтеза является реакция поликонденсации терефталевой кислоты и 1,4-бутандиола в присутствии катализатора[1]. Синтез ПБТ этим методом протекает в две стадии:

на первой стадии конденсацией терефталевой кислоты или переэтерификацией ее низших диалкиловых эфиров (диметилового) с 1,4-бутандиолом получают бис(4-гидроксипентил)терефталат:



Бис (4-гидроксибутил)терефталат получают на воздухе [10-12], или в инертной среде – азоте [13]. Эту реакцию можно проводить и при пониженном давлении в 2-3 мм. рт. ст., но при температуре 140 – 220 °С [9]. Причем на первом этапе отгоняется вода, образующаяся при конденсации или спирт (метанол) при переэтерификации.

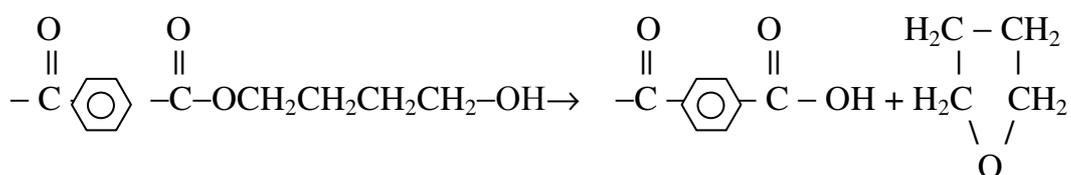
На второй стадии получают высокомолекулярный ПБТ путем поликонденсации полученного бис(4-гидроксибутил)терефталата и его олигомеров :



Весь процесс получения высокомолекулярного ПБТ является равновесной реакцией поликонденсации, катализируемая как слабыми кислотами, так и основаниями. Катализаторами процесса могут быть различные соединения: карбоксилаты, окиси, гидроокиси, алкоголяты, комплексные органические соединения различных металлов, которые растворяются в реакционной смеси в количестве $10^{-2} - 10^{-4}$ моль/моль [14]. В свою очередь, использованные катализаторы дезактивируются фосфорсодержащими соединениями – фосфорными кислотами, акриловыми эфирами или солями. При этом последние приводят к повышению термической устойчивости полимера [14].

Следует отметить, что мольное соотношение между исходными веще-

ствами - 1,4-бутандиолом и дикарбоновой кислотой, соответственно ее диэфиром, варьируется в широких интервалах от 1,05:1,00 до 2:1. Учитывая, что процесс получения ПБТ является равновесной, достичь целевого продукта возможно при избытке диола – 1,4-бутандиола в присутствии соответствующих катализаторов и при более высоких температурах. Однако такой избыток 1,4-бутандиола не только позволяет получать достаточно высокомолекулярный ПБТ, но и способствует протеканию побочных реакций, например, по схеме:



Следует отметить, что побочные реакции еще сильнее активизируются при использовании терефталевой кислоты. Такое поведение объясняется тем, что терефталевая кислота одновременно может выступать и катализатором образования тетрагидрофурана при повышенных температурах. Введение большого количества катализатора с целью ускорения реакции не приводит к решению данной проблемы, т.к. синтезируемый продукт в конечном итоге не соответствует требованиям по эксплуатационным свойствам.

Процесс синтеза ПБТ проводят либо по непрерывной, либо периодической схеме. По первому способу высокомолекулярный ПБТ получают путем взаимодействия 1,4-бутандиола с терефталевой кислотой. Катализаторами служат 0,002 ÷ 0,02% Sn или Ti-органические соединения. Реакционную смесь создают из смеси при молярном соотношении компонентов: терефталевая кислота : 1,4-бутандиол, равном 1 : 2÷3,8 в присутствии катализатора. Реакцию этерификации проводят при условиях: температура 225-260 °С, давление – 10⁻⁴ кПа. Процесс можно проводить в системе из нескольких реакторов [15].

Для синтеза модифицированного ПБТ можно использовать изофталевую кислоту или ее низшие эфиры, 1,4-бутандиол или смеси диолов с арома-

тической сульфокислотой, в количестве $0,001 \div 0,5$ мол. % от массы кислоты или соединения формулы $Ar(SO_3M)_n$ где Ar-замещенное или незамещенное бензольное или нафталиновое кольцо, аммоний. Процесс синтеза проводится в присутствии катализатора ($0,001 \div 0,12\%$).

Катализаторами могут использоваться дибутилово- оксид, дибутил (диоктил) оловоацетат, тетрабутоксититан, котрые вводятся в реакционную смесь при температуре не выше $170\text{ }^\circ\text{C}$ [16, 17].

В [18, 19] описан способ получения ПБТ с низким содержанием концевых карбоксильных групп. По данным авторов этих работ, синтезированный ПБТ обладает хорошей термостабильностью и улучшенными пленкообразующими свойствами. Из них также можно изготавливать волокна и формовать различные изделия. Синтез полимер проводят в две стадии: на первой стадии проводят этерификацию терефталевой кислоты 1,4-бутандиолом в течение 2-4 ч при температуре $120\text{-}250\text{ }^\circ\text{C}$. Катализатором является соединения титана формулы $Ti(OR)_4$ (R – алкил или аллил) в количестве $0,001\text{-}0,5$ ($0,02\text{-}0,2$) % от массы ПБТ или оксалат олова.

Технологические схемы получения ПБТ и ПЭТ в основном аналогичны. В процессе синтеза ПБТ в результате возможной циклизации 1,4-бутандиола может произойти образование тетрагидрофурана (ТГФ). Это вызывает необходимость удаления или уменьшения его количества. Понижение температуры реакции, уменьшение времени реакции, выбор соответствующего катализатора может привести к понижению степени циклизации бутандиола.

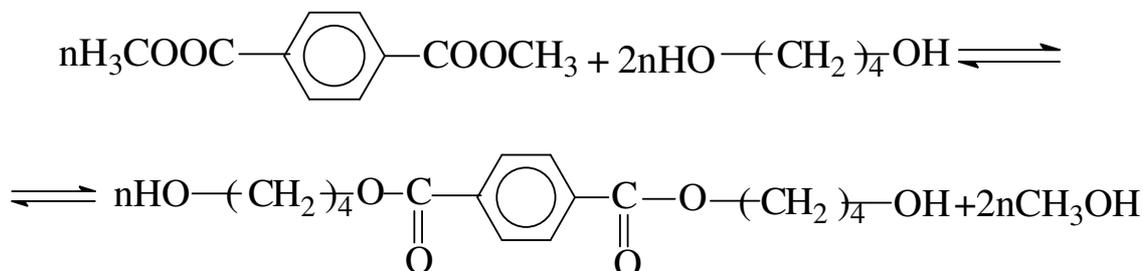
Обычно стадия поликонденсации при синтезе ПЭТ протекает примерно на 40° выше, чем для ПБТ. По данным других авторов, повышение кислотности реакционной массы сопровождается увеличением количества образующегося ТГФ, поэтому необходимо вводит избыток 1,4-бутандиола [20].

Второй способ синтеза ПБТ основан на использовании диметилтереф-

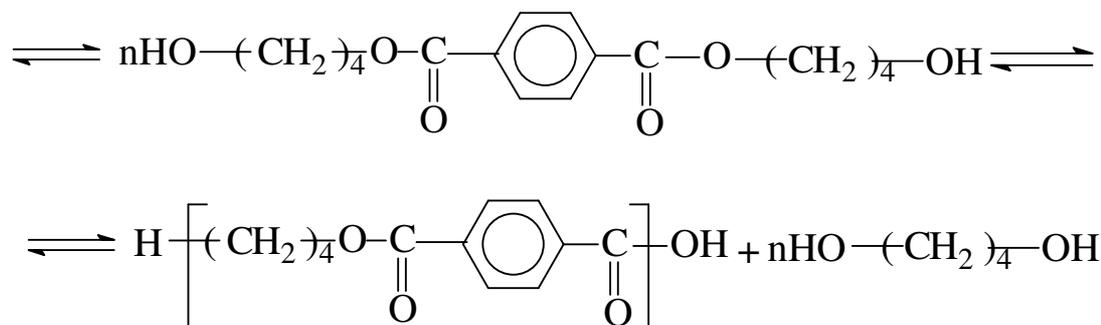
талата и 1,4-бутандиола в качестве мономеров [21].

Реакция протекает аналогично реакции взаимодействия терефталевой кислоты с 1,4-бутандиолом:

1. Переэтерификация диметилтерефталата 1,4-бутандиолом:



2. Поликонденсация бис-(4-гидроксибутил)терефталата:

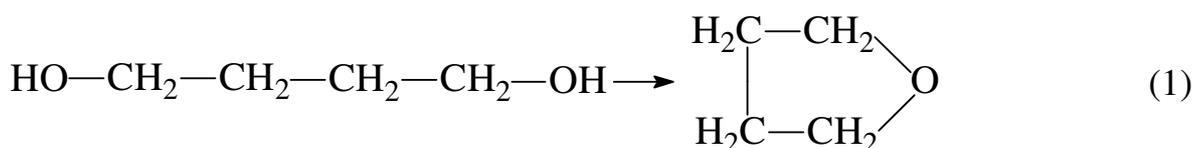


Представленные выше уравнения реакций показывают, что низкокипящий метанол удаляется на первой стадии процесса из реакционной массы, а высококипящий 1,4-бутандиол - на второй. Низкомолекулярные продукты, удаляемые из реакционной массы, включают примеси, которые плохо отделимы от основного продукта. Скорость удаления низкомолекулярных продуктов является функцией многих факторов: режима перемешивания, наличия вакуума, температуры, коэффициента диффузии. Коэффициент диффузии гликоля зависит от параметров реакции, состава реакционной массы, размера их молекул.

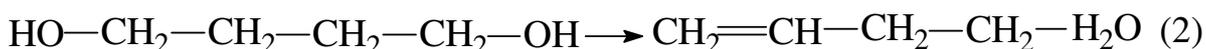
Проявление побочной реакции циклизации является составной частью всякого процесса поликонденсации, при котором образуются малые и большие циклы. Циклические продукты появляются для разных процессов поли-

конденсации в расплаве. Концентрация циклических продуктов составляет 0,5-3,0% и зависит от термодинамической устойчивости циклов различных размеров, содержания функциональных групп, кинетических возможностей реакции циклизации, температуры реакции [11].

При 210-220 °С, параллельно с реакцией переэтерификации, протекает побочная реакция дегидратации 1,4-бутандиола, которая сопровождается образованием тетрагидрофурана [22]:



Возможна побочная реакция внутримолекулярной дегидратации, которая сопровождается образованием ненасыщенного спирта:



В работе [15] описан синтез полибутилентерефталата и полиблочных термоэластопластов, состоящих из блоков ПБТ и алифатических простых эфиров.

Катализаторы, используемые при синтезе полиэтилентерефталата, можно использовать также и при синтезе полибутилентерефталата [22]. К ним относятся окислы олова, марганца, сурьмы, титана, алюминия, свинца, кальция, натрия, цинка, меди, железа, ртути и многочисленные соли (чаще всего, карбонаты, ацетаты, бораты, бензоаты, хлориды, фосфаты).

В гомогенной среде катализ протекает по механизму кислотного катализа. Ионы металлов катализируют нуклеофильное замещение при атоме углерода карбонильной группы. При этом образуются промежуточные комплексные соединения, содержащие карбонильные и гидроксильные группы. Здесь надо учитывать, что активность катализаторов неодинакова на различных стадиях поликонденсации. Катализаторы, обычно применяемые на пер-

вой стадии (соединения свинца, марганца, цинка и кобальта) очень активны в средах, где наблюдается большая концентрация карбоксильных групп, но на следующей стадии в присутствии карбоксильных групп происходит "отравление" катализаторов и они становятся менее активными.

Каталитическая активность соединений сурьмы, германия, олова обратно пропорциональна концентрации гидроксильных групп. Поэтому смеси катализаторов, проявляющих себя по-разному на различных стадиях поликонденсации, используют при синтезе сложных полиэфиров.

Высокую активность как в реакции переэтерификации, так и в реакции поликонденсации проявляют соединения титана. Чаще всего пользуются алкоголями с общей формулой $Ti(OR)_4$, например, тетрабутоксититан [22].

В качестве катализаторов пользуются ацетатом титана [23], органотитановыми соединениями [24, 25], титаноксалатами, производными алкоголей титана с общей формулой TiR_2X_2 , где X-остаток хелатирующего соединения (дибензилметан, этилсалицилат, ацетил-ацетон, 8-оксихинолин), обладающими высокой каталитической способностью. Их можно вводит в очень небольших количествах, что улучшает переработку ПБТ [14]. Использование комплексных катализаторов на основе ароматических альдегидокислот и алкоголей титана способствует подавлению побочной реакции образования тетрагидрофурана [26].

Гидролиз тетрабутоксититана сопровождается образованием олигомерных и циклических продуктов [10, 23], что также оказывает влияние на ход реакции.

Для установления влияния на активность катализатора реакции гидролиза были проведены эксперименты по удалению из реакционной смеси воды азеотропной отгонкой [27] или поглощением ее ультрадисперсным безводным сульфатом алюминия [28]. Это привело к повышению степени полимеризации полимера и улучшению его цветности.

Здесь можно сделать вывод о том, что и сами алкоголяты и продукты их гидролиза являются хорошими катализаторами. Повышению степени полимеризации полимера способствует удаление воды в ходе реакции. Очевидно, это связано с уменьшением ее деструктивной роли.

В процессе синтеза ПБТ титанорганический катализатор переэтерификации и поликонденсации можно вносить один или два раза: в исходную смесь сразу или дважды - с начала в исходную смесь реагентов, а затем после того, как выделится не меньше 95% метанола в смеси с антиоксидантом. Это приводит к улучшению термической стойкости и внешнего вида полимера [29].

Однако решение проблемы получения высокомолекулярного ПБТ заключается не только в подавлении процессов деградации используемых катализаторов, циклизации одного из мономеров и эффективного «связывания» выделяющейся воды.

Известно что, в процесс синтеза сложных полиэфиров (ПБТ, ПЭТ и т.п.) при 200-270 °С сопровождается процессами термической деструкции, ускоряющимися присутствующими катализаторами переэтерификации и поликонденсации [30]. При переработке полиэфиров в литьевые изделия, волокна, или пленки при 250-280 °С вместе с термической наблюдается протекание также термоокислительной деструкции, сопровождающиеся уменьшением молекулярной массы полимера и ухудшением эксплуатационных свойств изделий. Процессы термоокислительного старения при длительной эксплуатации изделий из ПБТ при температурах от 100 до 170 °С также сопровождаются ухудшением их механических свойств.

Для повышения термостойкости полиэфиров (ПЭФ), перед поликонденсацией или в процессе поликонденсации, вводят добавки, чаще всего, фосфорсодержащие соединения. Использование при синтезе соединений трехвалентного фосфора, может привести к ингибированию процесса термо-

окислительной деструкции ПЭФ по радикально-цепному механизму. Это может произойти и при переработке в изделия, и при дальнейшей эксплуатации на воздухе изделий из ПЭФ. Для термостабилизации ПЭФ можно применять и обычные антиоксиданты типа ароматических аминов, серосодержащих фенолов, пространственно затрудненных фенолов и др. [31-33].

В качестве термостабилизирующих фосфорсодержащих добавок рекомендуют обычно следующие соединения: эфиры фосфорной и фосфористой кислот (три-п-крезилфосфиты и фосфаты, трифенилфосфит, ортофосфорная кислота, пирокатехинфосфит и др.); фосфины (трифенил-, трибутил-, фенилдибутил-, метилдифенилфосфин); полные эфиры на основе диалкил(арил)фосфитов и дифенилолпропана; неполные эфиры на основе диалкил(арил)фосфитов и дифенилолпропана; трипропиламмонийдигидрофосфат, аммоний фосфаты; эфиры алкил- или арилфосфоновой кислоты.

Для получения ПБТ можно также использовать отходы ПЭТ. Данный способ состоит в бутандиолизе отходов ПЭТ, затем проводят переэтерификацию гликозата и поликонденсацию полученных продуктов. Полученный таким способом ПБТ имеет характеристическую вязкость $[\eta]=1,1$ дл/г в о-хлорфеноле при 25 °С и содержит звеньев этиленгликоля 0,16 % [31].

1.2. Твердофазная поликонденсация

Твердофазная поликонденсация и ее разновидности. Синтез новых и модификация уже существующих полимеров, обладающих комплексом новых физико-химических свойств, является одной из основных задач современной химии. В связи с этим, ароматические полиэфиры, обладающие высокой термостойкостью, представляют особый интерес. Наиболее широко известными из таких полимеров являются полиэтилентерефталат (ПЭТ) и полибутилентерефталат (ПБТ).

В связи с этим, разработка отечественной технологии получения высокомолекулярного ПБТ является актуальной задачей [23, 34, 35]. Области

применения (ПБТ) достаточно широки, таковыми являются радиоэлектронная, электротехническая и машиностроительная отрасли. Полимеры, применяемые в этих областях должны обладать комплексом физико-механических и эксплуатационных свойств, в свою очередь зависящих от молекулярной массы полимера.

Для получения высокомолекулярного ПБТ с высокими механическими, физико-химическими, диэлектрическими параметрами, гидролитической стойкостью и небольшим содержанием концевых карбоксильных групп, синтезы проводили способом твердофазной поликонденсации (ТФПК) [34, 36-37].

Такой способ поликонденсации, позволяющий получать термостойкие полимеры, представляет большой интерес, так как здесь можно процессы поликонденсации проводить в условиях.

Поликонденсационные процессы, в зависимости от типа синтезируемого полимера, проводят при температурах ниже температуры размягчения полимера, но выше температуры стеклования. Такая повышенная температура необходима для сообщения достаточной кинетической энергии молекулам компонентов, чтобы их реакционные группы сблизились и вступили в реакцию. В связи с преобладающим влиянием диффузионного фактора на процесс твердофазной поликонденсации, более выгодны контакты мономеров или полимеров типа *a-b*. Это связано с тем, что для гетерополимеров в твердой фазе взаимные контакты их функциональных групп *a-a* и *b-b* затруднены [36].

Метод твердофазной поликонденсации состоит в термической обработке синтезированного и высушенного форполимера в атмосфере инертного газа или вакуума. В процессе реакции синтеза низкомолекулярные продукты прямой и побочной реакций отгоняются. При этом происходит рост молекулярной массы полимера, что сопровождается улучшением свойств.

В зависимости от условий протекания процесса синтеза (температуры и природы используемых реагентов) можно говорить о следующих разновидностях твердофазной поликонденсации:

- собственно поликонденсация в твердой фазе. В этом случае молекулярная подвижность всех компонентов, участвующих в процессе синтеза ограничена. Это обусловлено тем, что процесс твердофазной поликонденсации протекает ниже температуры плавления исходных мономеров и синтезируемого полимера;
- поликонденсация олигомеров в твердой фазе. В этом случае процесс поликонденсации протекает ниже температуры размягчения полимера, но выше температуры плавления мономеров. При этом начальная стадия поликонденсации протекает в расплаве, а вторая стадия является твердофазной – стадией поликонденсации олигомеров;
- трехмерная поликонденсация. Особенно ее глубокие стадии, которые также можно рассматривать как разновидность твердофазной поликонденсации, так как подвижность реакционноспособных концов макромолекул оказываются малыми, вследствие закрепления их в жесткой трехмерной полимерной сетке;
- реакционное формование. Это процесс поликонденсации, протекающий в твердых или почти твердых смесях, после придания им формы будущего изделия.

Влияние условий синтеза на свойства полимеров при поликонденсации в твердой фазе. Процесс поликонденсации олигомеров обычно протекает в две стадии. На первой стадии, протекающей в расплаве или растворе, получают сравнительно низкомолекулярные полимеры – олигомеры, называемые преполимерами или форполимерами.

Вторую стадию поликонденсации осуществляют уже в твердой фазе, т.е. процесс поликонденсации здесь проходит ниже температуры плавления синтезируемого полимера, но выше температуры плавления мономера.

В процессах твердофазной поликонденсации роль структурных факторов, связанных со строением мономеров, не так значительна, как при поликонденсации в растворе и расплаве. Здесь большее значение имеют такие факторы как химическое строение молекулы олигомера, особенности конформации макромолекул, его надмолекулярная структура [38].

Соотношение мономеров. При нарушении эквимольного соотношения мономеров молекулярная масса полимера понижается, т.е. степень полимеризации полимеров, синтез макромолекул которых осуществляется путем взаимодействия молекул олигомеров в твердой фазе, как и при поликонденсации в расплаве или растворе, зависит от соотношения функциональных групп и примесей монофункциональных соединений.

Глубина процесса. Повышение глубины процесса синтеза приводит к росту степени полимеризации полимеров, т.е. как и при других способах проведения процесса поликонденсации, при поликонденсации олигомеров в твердой фазе, от глубины протекания процесса зависит молекулярная масса полученного полимера.

Дисперсность частиц. Так как процесс твердофазной поликонденсации протекает преимущественно в диффузионной области, с уменьшением размеров частиц увеличивается молекулярная масса полимера, получаемого этим методом.

Специальная обработка. Процессы поликонденсации в твердой фазе сопровождаются своеобразным противоречием: для увеличения скорости процесса надо повышать температуру синтеза, но при этом может произойти слипание частиц порошка. В связи с этим надо принять меры по уменьшению слипаемости частиц порошка преполимера. Например, предлагают обрабо-

тать органическими жидкостями частицы полиэтилентерефталата и других ароматических полиэфиров, способствующими их кристаллизации, после чего слипаемость частиц уменьшается [13, 39]; для уменьшения слипаемости на ранних стадиях прикладывают интенсивную вибрацию [16]; вводят небольшие количества (от 0,1% до 10% от массы полимера) талька и других инертных мелкодисперсных порошков [40].

Температура играет большую роль в процессе поликонденсации в твердой фазе, причем важную роль играет как абсолютное значение температуры, так и близость (удаленность) температуры проведения реакции синтеза к температуре плавления полимера.

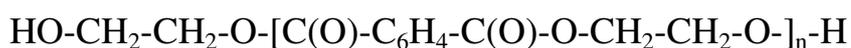
В работе [41] показано, что процесс твердофазной поликонденсации аминокислот протекает лишь в достаточно узком интервале температур – не более чем на 5-30 °С ниже температуры плавления мономеров, и процесс не идет совсем при более низких температурах.

В работе [42] проведено исследование процессов твердофазной поликонденсации при различной «удаленности» температуры реакции от температуры плавления мономеров. Это дало авторам возможность изучить изменения энергии активации процесса.

При этом было установлено, что с приближением температуры синтеза к температуре плавления полимера происходит резкое возрастание энергии активации процесса поликонденсации.

Твердофазная поликонденсация ПБТ. В настоящее время основным промышленным способом получения экструзионных марок таких крупнотоннажных полимеров как полиэтилентерефталат и полибутилентерефталат является метод твердофазной поликонденсации.

Исследование процессов поликонденсации олигомеров полиэтилентерефталата (см. схему)



позволило установить, что на процесс роста цепи из олигомеров значительное влияние оказывает дисперсность частиц. Чем меньше размеры твердых частиц олигомеров, тем существеннее рост молекулярной массы образующегося полиэтилентерефталата. Аналогичным образом можно записать уравнения реакций для твердофазной поликонденсации ПБТ.

Получению высокомолекулярного ПБТ методом твердофазной поликонденсации были посвящены ряд работ зарубежных авторов. Так авторы работ [37, 43], для получения высокомолекулярного полибутилентерефталата методом твердофазной поликонденсацией форполимер (ФП) полибутилентерефталата, с содержанием ~70% звеньев бутилентерефталата, синтезированный поликонденсацией в расплаве измельчают (первая стадия). На второй стадии при температуре на 5-60°C ниже температуры плавления полимера осуществляют твердофазную поликонденсацию, добавляя 0,01-0,05% блокированного фенола и/или фосфорсодержащего соединения.

Пример: для получения форполимера с характеристической вязкостью 0,75 смесь, содержащая диметилтерефталат (100 ч.), 1,4-бутандиол (56 ч.) и катализатор $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$ (0,08 ч.) подвергают переэтерификации. Полученный форполимер охлаждают, затем измельчают до частиц весом 8,7-17,3 мг и вносят в реактор. Твердофазную поликонденсацию проводят 18ч при температуре 180°C в среде азота. Характеристическая вязкость синтезированного ПБТ равна 1,38.

Авторы [44] утверждают, что методом твердофазной поликонденсации синтезирован ПБТ, подходящий для переработки методом экструзии для изоляции оптоволоконных проводов.

Полученный полимер характеризуется концентрацией карбоксильных групп 10×10^{-6} г/экв/г и вязкостью 0,9-1,4 дл/г, измеренной в ортохлорфеноле

при температуре 25°C.

Синтезируемый методом твердофазной поликонденсации ПБТ, получают прямым, непрерывным способом полимеризации. Полимеризацию можно проводить и периодическим способом, но при непрерывном способе синтеза относительную концентрацию карбоксильных групп можно сделать более низкой.

Для повышения степени кристалличности полученного ПБТ, исходные компоненты до начала процесса твердофазной поликонденсации медленно перемешивают, подвергая термической обработке,.

Для успешного проведения синтеза, температуру твердофазной поликонденсации подбирают так, чтобы она была выше температуры предварительной термической обработки.

Для синтеза ПБТ с высокой степенью полимеризации диметилтерефталат и 1,4-бутандиол в молярном соотношении 1,1 : 2,0 подвергают реакции переэтерификации в присутствии катализатора (тетрабутоксититана) при температуре 150- 200°C. Реакцию проводят до тех пор, пока не прореагирует 75-98% метокси групп полиэфира. Следующая стадия синтеза полибутилентерефталата проводится под вакуумом (давление от 0,3 до 0,1мм. рт. ст) в области температур от 200 до 250 °С. Уменьшения количества карбоксильных групп добиваются путем добавления соединений щелочных металлов, аммония или аминов. При этом лучшие результаты получаются при введении этих соединений в процессе полимеризации в расплаве. Так, авторы [45], проводят твердофазную поликонденсацию, нагревая полученные частицы форполимера полибутилентерефталата до температуры ниже температуры плавления полимера без их предварительной термообработки.

Характеристическая вязкость полимера, измеренная при 30 °С в смеси, содержащей фенол и тетрахлорэтан, достигает 1,58-1,82 дл/г.

Уменьшения концентрации карбоксильных групп добиваются введени-

ем соединений щелочных металлов, являющихся солями неорганических кислот (карбонаты лития, калия, натрия) и соединений, содержащих соли органических карбоновых кислот (бензоаты лития, ацетаты калия, натрия).

Хорошие результаты получаются при введении соединений аммония, содержащие амиламин, этиламин, метиламин, пропиламин, бутиламин и (т.д. до C₁₆) ариламин, изопропиламин, циклопентиламин, циклобутиламин, анилин, бензиламин, трибензиламин, трифениламин, м-толуидин, п-толуидин, о-толуидин, и т.д. Наибольший эффект достигается при использовании соединений с содержанием ионов калия и натрия.

Соединения азота или щелочных металлов вводятся в количествах 1-5, лучше 5-10 ч на 1000 ч полимера. Нужного эффекта уменьшения содержания карбоксильных групп добиться будет сложно, если концентрация одного из указанных соединений незначительна [46].

Полученный таким образом ПБТ подвергают твердофазной поликонденсации. При этом желательно, чтобы характеристическая вязкость исходного форполимера составляла не менее 0,4-1,0 дл/г. Термообработку ПБТ с содержанием добавок, указанных выше, желательно проводить для доведения степени кристалличности до 49%, а в случае отсутствия добавок до 46%.

Например, в работе [47], описан метод получения высокомолекулярного ПБТ, где предварительно термически обрабатывают форполимер до достижения степени кристалличности ПБТ 46% и более, а затем проводят твердофазную поликонденсацию. Полученный ПБТ содержит карбоксильных групп 13,9-22,4 10⁻⁶г/экв/г, при температуре 25 °С в ортохлорфеноле имеет вязкость 1,63-1,71 дл/г.

Пример. В реактор загружают: диметилтерефталат (3500 частей), бутандиол (2560 частей) и тетрабутоксититан (26 частей). Реакцию переэтерификации проводят при температуре 170°С. После отгона 85% метанола, температуру в системе повышают до 200 °С. Затем добавляют определенное ко-

личество ацетата калия (см. табл. 1.1). Спустя 10 минут после введения ацетата калия медленно (в течение 30 минут) температуру реакционной смеси поднимают до 240 °С, одновременно понижая давление до 0,1 мм. рт. ст.

Авторы [48] получают ПБТ в расплаве используя терефталевую кислоту или ее сложный эфир, выступающий в данном случае в качестве кислотного компонента и 1,4-бутандиол, выступающий в качестве диольного компонента. Синтез ПБТ протекает в несколько стадий. Вначале синтезируют форполимер ПБТ, который потом подвергают твердофазной поликонденсации, получая полимер с более высокой молекулярной массой.

Таблица 1.1

Вязкость ПБТ до и после твердофазной поликонденсации

Доб-ка	Кол-во. доб-ки	η^* , дл/г	$C_{(COOH)}^*$, 10^{-6} Г/экв/Г	$T_{кр}$, °С	Степень крист., %	$T_{т/ф}$, °С	$T_{т/ф}$, Ч	η^{**} , дл/г	$C_{(COOH)}^{**}$, 10^{-6} Г/экв/Г
-	-	0,70	50	187	48,5	190	4,5	0,91	45
Ацетат калия	18	0,56	13	187	49,5	195	39,9	1,10	3

*) - до твердофазной поликонденсации;

***) - после твердофазной поликонденсации.

На первой стадии синтеза ПБТ вводят 0,001-5 % добавок, относительно массы форполимера. Добавки вводятся в реакционную смесь до достижения вязкости 0,5 и гомогенно распределяются. Размеры добавляемых частиц не должны превышать 100 микрон.

Добавками могут служить частицы порошка нитрида бора, кремния, карбонатов металлов, сульфатов, оксидов металлов, солей алифатических карбоновых кислот (C₉-C₃₀) и др. Порошок нитрида бора является наилучшим из перечисленных выше добавок.

Полученный на первой стадии форполимер разрезают на мелкие частицы и подвергают термообработке при температуре на 5-60 °С ниже температуры плавления форполимера, в вакууме или в токе инертного газа. Цель термической обработки - повышение степени кристалличности и сокращение времени проведения твердофазной поликонденсации. Содержание другого сомономера в ПБТ, полученном таким методом, может достигать 10 %.

Использование катализаторов позволяет более эффективно проводить реакцию получения форполимера. Катализаторами могут быть ацетат цинка и ацетат марганца, различные соединения титана, оксид цинка. Чаще находят использование органические соединения титана (тетрабутилтитан, тетрапропилтитан, тетраэтилтитан, тетраметилтитан и четыреххлористый титан). Катализатор вводят в соотношении 0,1-1 ч на 1000 ч полимера. Катализатор можно вводить в процессе реакции. Использование катализатора делает предварительную термообработку уже не обязательной.

Если же не вводятся специальные катализаторы, то необходимо осуществить термообработку, чтобы исключить слипание частиц форполимера и ускорить процесс.

Пример. В реактор, снабженный мешалкой, имеющем капилляр для подачи азота, отвод для отгонки низкомолекулярных продуктов реакции, помещают диметилтерефталат (100 частей), 1,4-бутандиол (95 частей) и тетраизопропилтитан (0,06 частей). Также введены и другие добавки количества, которых отображены в табл. 1.2.

На первой стадии в течение 15 часов отгоняют метанол, достигая 90%-го удаления метанола из реактора. На второй стадии температура в реакторе достигает 200 °С, затем постепенно (в течение одного часа) температуру повышают до 255 °С и давление понижают до 0,5 мм. рт. ст. Реакция заканчивается через 2 часа. Синтезированный полимер выгружают при комнатной температуре в воду. Полученный таким образом полимер после охлаждения высушивают и измеряют вязкость.

Форполимер в виде гранул помешают в ротационную флягу и проводят

твердофазную поликонденсацию в течение 6 часов при температуре 200°C и давлении 0,3 мм. рт. ст. Характеристические вязкости полученных полимеров представлены в табл. 1.2.

Таблица 1.2

Зависимость вязкости ПБТ от состава и соотношения добавок

Наименование добавки	Количество добавки, %	η , дл/г
без добавки	-	0,95
Тальк	0,100	1,02
	0,500	1,18
	1,000	1,30
Нитрид бора	0,005	1,18
	0,010	1,48
	0,100	1,58
Карбид кальция	2,000	1,12
Монтанат кальция	1,000	1,15
Кремний	0,010	1,10
	0,100	1,38
Лаурат натрия	1,000	1,23

Таблица 1.3

Зависимость вязкости ПБТ от состава и соотношения добавок

Наименование добавки	Количество добавки, %	η , дл/г
без добавки	-	0,95
Тальк	1,000	1,28
Нитрид бора	0,005	1,16
	0,010	1,50
Карбид кальция	2,000	1,10
Монтанат кальция	1,000	1,18
Кремний	1,100	1,35
Лаурат натрия	1,000	1,25

*) - добавки вводились на второй стадии.

Для сравнения в табл. 1.3 приведены данные из примеров 1 и 2, только добавки вводились на стадии твердофазной поликонденсации.

Получение сополимеров полибутилентерефталата. Из литературы известно об использовании и других сомономеров, но в сравнительно малых количествах (10-15 мол. % от количества основного исходного мономера того же типа) кроме основного исходного сырья, при поликонденсации которого получается гомополимер ПБТ. В настоящее время известны различные блок-сополимеры, макромолекулы которых состоят не только из основных остатков исходных мономеров, но и из других полимерных остатков (до 75 % масс.). Здесь, в первую очередь, имеется в виду о возможности использования кроме 1,4-бутандиола, различных диолов, а также кроме терефталевой кислоты, других дикарбоновых кислот или их диэфиров. Кроме того можно использовать насыщенные и ненасыщенные [35, 45] низкомолекулярные диолы, а также фталевую или изофталевую кислоты [13, 35] или другие ненасыщенные [50] или насыщенные [49] алифатические дикарбоновые кислоты.

Использование насыщенной алифатической дикарбоновой кислоты [49] с разветвленной цепью (2,4 – 15,0 мол. % по отношению к полиэфиру) приводит к повышению упругости и прочности на удар. Высокие деформационно-прочностные показатели (относительное удлинение и прочность при разрыве, большая ударная вязкость) сополимера достигают при использовании в качестве сомономера 2,6-диметилнафталата. [16]. Использование в процессе синтеза ПБТ 1,4-циклогексаметанола в мольном соотношении 0,04 : 1,00 к общему количеству кислотных компонентов [35] приводит к получению сополимера с такими характеристиками, как повышенные значения стойкости к растрескиванию, термоокислительной деструкции и гидролизу.

С целью получения термопластичных сополимеров на основе ПБТ, в основную цепь макромолекулы полимера вводят различные алифатические блоки [51, 52]. В свою очередь, это позволяет получить материалы, которые характеризуются рядом улучшенных физико-химических, механических и эксплуатационных свойств. Повышения ударной вязкости можно добиться,

если получить сополимеры, макромолекулы которых имеют мультиблочное строение, которые содержат как жесткие сегменты ПБТ так и гибкие сегменты димеризованных жирных кислот [53].

1.3. Свойства полибутилентерефталата

Полибутилентерефталат (ПБТ) (политетраметилентерефталат, ультрадур, вестодур В, арнит, валокс, текстер Т) представляет собой твердый бесцветный полимер со среднечисловой молекулярной массой $(27-40) \times 10^3$ и коэффициентом полидисперсности равном 2, т.е. отношение $M_w/M_n \sim 2$ (M_w и M_n - среднемассовая и среднечисловая молекулярные массы, соответственно). ПБТ - термопластичный полимер конструкционного назначения с высокой степенью кристалличности ($T_{пл} = 227 \text{ }^\circ\text{C}$ и $T_{ст} = 46 \text{ }^\circ\text{C}$) [51].

1.3.1. Кристаллическая структура полибутилентерефталата

Полибутилентерефталат представляет собой аморфно-кристаллический полимер. Имеется ряд работ, посвященных исследованиям кристаллической структуры ПБТ [54-60]. ПБТ имеет две кристаллические модификации, которые переходят друг в друга: α - и β -формы [61, 62]. В частности, при внешнем нагружении α -форма переходит в β -форму, а при снятии внешней нагрузки происходит обратный процесс [63-65]. Такой переход может сопровождаться некоторым изменением конформации цепей ПБТ [67-71]. Как утверждают исследователи, в кристаллической фазе ненапряженной α -формы пространственное расположение метиленовых групп отличается от полностью вытянутой зигзагообразной конформации. В пользу подтверждения этого утверждения говорит значение периода идентичности по оси волокна, равное около 11,6 Å. Тогда как, при действии нагрузки, период идентичности для полностью вытянутой цепи составляет 127 Å. Таким образом, можно полагать, что конформационные изменения метиленовых групп обусловлены именно фазовыми переходами второго рода в кристаллических областях. Вместе с тем в работе [70] полагают, что наблюдаемые под действием внешнего нагружения

изменения в рентгенограммах связаны с образованием значительного числа дефектов в кристаллических областях.

В табл. 1.4 приведены значения параметров элементарной ячейки ненапряженной α -кристаллической модификации, определенные различными исследователями. Как можно заметить, значения параметров элементарной ячейки для ненапряженной α -кристаллической модификации, рассчитанные различными исследователями, достаточно близки.

Таблица 1.4

Параметры элементарной ячейки ненапряженной α -кристаллической модификации и некоторые физические константы ПБТ

Автор, литературный источник	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\alpha, \text{град}$	$\beta, \text{град}$	$\gamma, \text{град}$	$V, \text{Å}^3$	$\rho_{\text{кр}}, \text{г/см}^3$
Уорд и др. [56, 65, 67]	4,98	5,94	11,65	98,9	118,6	110,9	262,0	1,390
Менчик [62]	5,96	4,83	11,62	115,2	99,9	111,3	260,0	1,410
Шоли [63]	5,96	4,87	11,71	116,5	110,1	110,3	262,0	1,390
Йокоучи [64]	4,83	5,94	11,59	99,7	115,2	110,8	260,0	1,400
Бонарт [70]	4,82	5,93	11,74	100,0	115,5	111,0	260,7	1,403

Следует отметить, что сферолитная структура ПБТ изменяется исходя из условий переработки полимера. В частности, при кристаллизации ПБТ при температурах ниже 70-80 °С образуются сферолиты с оптической осью, расположенной под углом 45° к радиусу сферолита [61]. В свою очередь при проведении кристаллизации при более высоких температурах сферолиты имеют структуру с оптической осью, совпадающей с радиусом. Здесь следует

отметить, что при указанных условиях могут образоваться и изолированные кристаллы. Следовательно, при повышенных температурах можно достичь более высоких степеней кристалличности.

1.3.2. Физико-механические свойства полибутилентерефталата

Полибутилентерефталат характеризуется высокими значениями прочности, которые удачно сочетаются с высокой износостойкостью и высокой ударной вязкостью при низких температурах. ПБТ является хорошим антифрикционным материалом, обладает более низкой, чем у ПЭТ, технологической усадкой. Прозрачность аморфизованного ПБТ достигает 90 %. Присутствие в макроцепи ПБТ сравнительно большой по длине алифатической части (по сравнению с ПЭТ) придает водопоглощение менее 0,1 % [72]. В отличие от полиамидов у ПБТ, благодаря небольшому водопоглощению, сохраняются стабильность электроизоляционных и механических свойств в условиях повышенной влажности. Длительный контакт ПБТ с водой и водными растворами солей приводит к гидролитической деструкции, протекающей с малыми скоростями при низких температурах, возрастающей при повышении температуры. ПБТ растворяется в смесях фенола с хлористыми алифатическими углеводородами, ортохлорфеноле, в м-крезоле, дихлоруксусной кислоте [73]. ПБТ ограниченно стоек в разбавленных кислотах и разбавленных щелочах при 60 °С, деструктируется в концентрированных водных растворах минеральных кислот и щелочей. По стойкости к растрескиванию под действием химических реагентов под напряжением ПБТ превосходит поликарбонаты [74].

Ароматические полиэфиры характеризуются высокими значениями тепло- и атмосферостойкости, низкой горючестью в сочетании с хорошими диэлектрическими и физико-механическими свойствами. Недостатком, в ряде случаев ограничивающим их применение, можно считать их сравнительно невысокую термостойкость при температурах переработки различными методами (например, экструзией или литьем под давлением), приводящее к

ухудшению физико-химических характеристик получаемых изделий из-за снижения молекулярной массы полимера ниже предельного уровня [72].

Это касается таких полимеров как полибутилентерефталат, полиэтилентерефталат, поликарбонаты и др. Наиболее слабым звеном при термической и, особенно, термогидролитической деструкции этих полимеров являются сложноэфирные группы. Имеющиеся концевые карбоксильные группы способствуют интенсивному катализу термогидролиза сложноэфирных связей и других деструктивных процессов [75].

Поэтому созданию стойких к гидролитической деструкции композиционных материалов на основе ПБТ, уделяется много внимания. Такие марки как Celanex 2001, HoechstCelanese соответствуют «BellcoreSpezifikation» по действующему стандарту для оболочки стекловолоконного кабеля. Такая оболочка позволяет прокладывать кабель во влажной среде, обеспечивая при этом надежную механическую защиту стекловолоконному кабелю [76].

Композиты, содержащие ПБТ (100ч.), бис-оксазолинов (фениленбисоксазолин) (0,1-5ч.) и, возможно, другие термопласты (1-20 ч.) отличаются высокой прочностью при раздире. Это свойство сохраняется и после термообработки и длительной эксплуатации при повышенных температурах. Такие композиты обычно используются для изготовления ламинатов. Прочность при раздире пленок достигает 15 ГПа при 10 мкм толщине и сохраняют не менее 70 % значения после термообработки при 120°C в течение 3 мин [77].

В работе [78] синтезированы полиблочные сополимеры, цепи которых состоят из жестких блоков димеризованных жирных кислот. Структура их исследована методами ДСК и ДТА, определены предельное число вязкости и индекс расплава. Обнаружено, что с уменьшением доли димеризованных жирных кислот и увеличением степени кристалличности полимера, значения температур стеклования и плавления повышаются. Эластичные свойства описываются как функция степени поликонденсации.

Смешивание ПБТ с низкомолекулярными бисоксазолинами и нитриль-

ными каучуками с оксазолиновыми циклами, полученными из гидрированного нитрильного жидкого каучука, приводит к повышению его жесткости. Превращение 7 мол. % нитрильных групп каучука в 1,3-оксазалины, достаточно для повышения температуры плавления и существенного улучшения дисперсии и межповерхностной адгезии микрофаз нитрильного каучука в непрерывной фазе ПБТ. Присутствие оксазолинового цикла заметно улучшает совместимость с ПБТ. Лучшие результаты по ударной вязкости (200 кДж/м^2) достигаются при смешении ПБТ с гидрированным каучуком и низкомолекулярным бисоксазолином в качестве удлинителя цепи. Такой эффект обусловлен одновременным удлинением цепи ПБТ бисоксазолином, межфазной совместимостью и динамической вулканизацией модифицированного нитрильного каучука [79].

Авторами работы [80] термопластичный эластомер был получен методом экструзии расплава смеси, содержащей ПБТ (55-30 %), модифицированный сополимер этилена, пропилена и норборнера (45- 70 %), эпокси- или ортоэфирных групп (0,6-0.16 групп на 1000 атомов углерода). Сополимер был модифицирован привитой сополимеризацией 0,1-20% соединений с эпокси- или ортоэфирными группами и вулканизирующим агентом. Модификацию сополимера иногда проводят с помощью глицидилметакрилата. Полученный термопластичный эластомер проявляет эластичное восстановление не менее 70 %, определяемое и оцениваемое по методике ASTM D 638 как разность между 100 % и остаточной деформацией.

Композиционные материалы на основе ПБТ с хорошим соотношением эластичности и жесткости в широком интервале температур, улучшенным внешним видом и повышенными физико-механическими свойствами в широком интервале температур, используемые для изготовления спортивного инвентаря, бамперов автомобилей, домашней утвари, получают следующим образом [81]. Смешивают ПБТ (20-50 ч.) и сополимер (50-80 ч.), содержащий этилен (50-99 %), глицидиловые эфиры ненасыщенных дикарбоновых кислот (0,1-50 %) и другие ненасыщенные мономеры (0-50 %). Потом также

в расплаве смешивают полученную смесь (100 ч.) с полифункциональными соединениями с амино-ангидридными, карбамидными, гидроксидными или другими группами в количестве (0,01-20 ч.).

Блоксополимеры на основе ПБТ и олигоамидов димеризованных жирных кислот были синтезированы авторами работы [82]. Последние были получены реакцией 1,6-гексаметилен-диамина или бис(3-амидопропил)политетрагидрофурана с низкомолекулярными олигоаминами. Структура и свойства блоксополимеров исследованы методами ДСК и ДТА. Определены температуры структурных переходов ($T_{ст.}$ и $T_{пл.}$), степень кристалличности, изучены другие физикохимические свойства. Доказано, что синтезированные блоксополимеры представляют собой типичные термопластичные эластомеры.

Авторы работы [83] сообщают о свойствах блоксополимеров полибутилентерефталата и полиэтиленоксида, которые способствуют срастанию костей при переломах. Причем, со временем, блоксополимер под действием тканевой жидкости растворяется.

Исследовано влияние прочности модификатора на свойства полимерных сплавов на основе ПБТ, в частности ударную вязкость. Эти исследования подтвердили что, использование модификаторов низкой прочности способствует образованию пор при нагрузке. Для повышения ударной вязкости полибутилентерефталатных сплавов с успехом может быть использовано введение небольших количеств модификатора низкой прочности. Это приводит к уменьшению напряжений до значений, меньших, чем их стойкость к образованию волосяных трещин вследствие усадки по Пуассону, имеющему место между пораами вблизи частиц модификатора [84].

Синтезу полибутилентерефталата и полиблочных термоэластопластов, состоящих из блоков простых полиэфиров, посвящена работа [85]. С использованием этого ПБТ получен марочный ассортимент композиционных материалов конструкционного назначения. Они отличаются такими характери-

стиками как повышенная прочность, теплостойкость, гидролитическая устойчивость, бензостойкость. Испытания разработанных материалов, проведенные в изделиях дали положительные результаты в машиностроительной и электротехнической отраслях промышленности.

1.4. Применение полибутилентерефталата

Из выпускаемых в промышленных масштабах полимеров, таких как сложные полиэфиры, ПБТ и композиционные материалы на его основе находят всевозрастающее применение [1, 11, 6, 86-96]. Они обладают целым комплексом положительных свойств: высокой прочностью, ударной вязкостью, термической стойкостью и стойкостью к разным химическим реагентам [97]. Сочетание высокой скорости формирования структуры и свойств (физико-химических, механических и диэлектрических) расширили сферы практического применения ПБТ и композитов на его основе в различных отраслях промышленности [52, 98-100].

Такие отрасли промышленности как автомобиле- и машиностроение, являются главными потребителями ПБТ и композиционных материалов на его основе. Здесь они применяются при производстве кузовов, рам, бамперов и деталей внутренней отделки автомобилей.

Фирма Bayer Corp. с 2000 г. использует смеси ПБТ и поликарбоната для изготовления бамперов и решеток радиаторов машин. Работа [101] посвящена планам Фирмы Toyota по дальнейшему усовершенствованию технологии производства таких материалов для производства деталей машин, в частности для уменьшения хрупкости и повышения стойкости к растрескиванию изделий под воздействием неблагоприятных атмосферных условий.

Фирма BASF из полибутилентерефталата марки Ultradur S 4090G6 изготавливает корпуса автомобильных зеркал без металлических деталей [102].

Фирма DuPont предлагает материал для литья под давлением на основе ПБТ, названный ими Crastin серии 93, обладающий стабильностью размеров.

Это достигается введением частиц наполнителей (минеральных порошков, стеклошариков) в полимерную матрицу. Такой материал используют в автомобильной промышленности для литья различных деталей (например, штекерных разъемов с закладными деталями). Сочетание высоких механических свойств с более коротким циклом литья, делают новый материал технологичным и привлекательным[6].

Полибутилентерефталат имеет высокую волокнообразующую способность при прядении из расплава. Причем эти волокна обладают более высокой способностью к растяжению, прядению и ткачеству, чем аналогичные волокна из полиамида-6 и других полиэфигов. И все это при значительно меньшей стоимости исходного сырья и конечного продукта.

Волокна из ПБТ успешно конкурируют со штапельным волокном, при изготовлении ковровых изделий, где экономический фактор имеет немаловажное значение. Изделия из полибутилентерефталатных волокон отличаются меньшей электризуемостью и способностью не накапливать частицы пыли и другие загрязнения в помещениях [103].

Полибутилентерефталат используется при получении пленок. Из ПБТ можно изготовит пленки для чертежной бумаги, огнестойкие пленки, легко и прочно свариваемые при нагревании пленки [104-107].

Использование полибутилентерефталата в электронной и электротехнической промышленности все время расширяется. Из полибутилентерефталата и композиционных материалов на его основе делают корпуса для подключения электропроводки, методом литья под давлением изготавливают выключатели, реле, соединители и др. Из них также изготавливают лазерные диски [108-110].

Для расширения применения композиционных материалов на основе ПБТ в различных областях необходимо создавать композиции с заданными свойствами. Это достигается модификацией базовых марок ПБТ. Для этого

реализуются различные пути: увеличения гибкости ПБТ добиваются его сополимеризацией с 5-25% мономера, смешение с каучуком и термопластами способствует повышению ударной вязкости или устранению коробления. При введении стекловолокна в матрицу ПБТ повышается жесткость и теплоустойчивость. Введение бромсодержащих антипиренов позволяет повышать самозатухаемость материалов, применяемых для штепсельных соединений.

Фирмой Huls (Германия) налажен выпуск самозатухающих материалов марки Vestodur X 7292, 7383, 7384, не содержащих галогенов, модуль упругости которых составляет 750 и 2000 Н/м и предназначены для использования в качестве защитных покрытий жил, конденсаторов и частей корпуса. Марка 7384 используется для выполнения надписей лазером. ПБТ повышенной текучести (с индексом расплава 40г/(10мин) при нагрузке 2,16 кг и температуре 250°C) применяют для штепсельных разъемов, когда требуется высокая стабильность размеров (при большой длине ~200 мм). Способность термопластов изолировать при искровом разряде вдоль поверхности изделия, оцениваемая по DIN/ЕС 112 сравнительным индексом (СИ) образования токопроводящего мостика в изоляторе имеет большое значение в электротехнике.

Фирмой Elko (Норвегия) изготавливаются различные детали: выключатели, штепсельные розетки и монтажные плиты. Эти детали получены из композиционных материалов на основе ПБТ, наполненного стекловолокном, которые изготавливает компания DSM. Материал негорюч и отличается повышенными реологическими свойствами и умеренной плотностью, позволяющей уменьшить энергозатраты на его переработку [111].

ПБТ используется ведущими фирмами для производства оптических кабелей, в качестве защитного покрытия [112].

Экструзионный ПБТ повышенной молекулярной массы, устойчивый к гидролизу используется в качестве защитной оболочки (буфера) стеклянных волокон, заключенных в модули оптико-волоконных кабелей. Эти модули

также можно изготовит из ПБТ или композиций на его основе, заполнив гидрофобным желе.

Использование ПБТ как матричного полимера обусловлен наличием комплекса положительных свойств таких как хорошие электротехнические характеристики, незначительное внутреннее напряжение молекулярной структуры, высокая ударопрочность и пластичность.

Дальнейший рост производства и применения полибутилентерефталата будет стимулироваться также отсутствием в его структуре хлора и соединений, содержащих хлор, что соответствует экологическим требованиям.

По оценкам специалистов ПБТ будет не только составлять конкуренцию традиционным конструкционным термопластам, но и послужит заменой некоторых термореактивных смол и металлических отливок.

На основе ПБТ и различных полимеров получено много композитных материалов с разнообразным комплексом свойств. Например, для получения композитных материалов с улучшенными физико-механическими и эксплуатационными характеристиками, а также для регулирования структуры в качестве полимерного модификатора можно использовать полиоксиметилен [113, 114]. На основе ПБТ и термопластичного полиуретана получены композитные материалы с улучшенными предельной вязкостью и физико-механическими характеристиками [105-108]. При этом, механические свойства данного композита можно значительно улучшить введением незначительного количества диизоцианата. Диизоцианат может вступать во взаимодействие с полиуретаном или с полиэфиром (ПБТ) [116]. В обоих случаях это приводит к улучшению основных физико-механических показателей композита ПБТ/полиуретан. В работе [117] получены композитные материалы с улучшенными свойствами на основе привитых полимеров и сополимеров ПБТ. При введении сополимеров стирола в композиты на основе ПБТ получают материалы с повышенной стойкостью к ударным нагрузкам, к различным растворителям, к изгибу и т.д. [118-121]. Дополнительная добавка

различных модификаторов, например, стекловолокна, неорганических добавок в композиты на основе ПБТ и сополимеров стирола приводит к получению материалов устойчивых к старению и обладающие высокими прочностными свойствами [122, 123].

Следует отметить, что формовкой при 250-300 °С из расплава композита на основе ПБТ, ПЭТ, частично омыленного сополимера этилена и винилацетата, а также стекловолокна, можно получить изделия с достаточно высокими физико-механическими характеристиками: твердостью, прочностью, малой усадкой и т.д. [124-126].

Для получения композитных материалов на основе ПБТ используют часто такие полимеры, как ПЭТ, поликарбонат, полиамиды, полифениленоксид, различные эластомеры и т.д. [18, 125-128]. При этом происходит улучшение ряда механических характеристик ПБТ: теплостойкость, перерабатываемость и т.д. Как правило, все полимерные добавки приводят к улучшению ударной вязкости. Наряду с полимерными добавками в ПБТ также могут быть использованы различные усиливающие наполнители неорганического происхождения: слюда, стекловолокно, силаны, силикаты и т.д. [128-130]. Причем для лучшего совмещения неорганических армирующих наполнителей с полимерной матрицей применяют соединения содержащие кремний с общей формулой $R'Si(OR)_3$. В свою очередь это позволяет получать композитные материалы с улучшенными деформационно-прочностными характеристиками.

На основе ПБТ и различных сополиэфиров получены композитные материалы, отличающиеся высокими деформационно-прочностными свойствами, а также эластичностью при низких температурах и улучшенными эксплуатационными характеристиками.

Авторы работы [131] разработали композиционные материалы на основе ПБТ с добавлением полиолефинов, сульфида молибдена и графита, который обладает в отличие от исходного полимера повышенной износостойко-

стью, высокой коррозионной и химической стойкостью к смазочным и органическим растворителям. Из такого композита методом литья под давлением изготавливают направляющие ролики, подшипники, цилиндрические и винтовые шестерни и т.д.

Следует отметить, что достаточно перспективным является использование для получения композитов на основе ПБТ термотропных жидкокристаллических полимеров [17, 132-133]. Эффективность их использования для модификации ПБТ заключается в том, что полимеры жидкокристаллической структуры способны к ориентированию в направлении потока при формировании. Такая ориентация реализуется в смесях жидкокристаллических полимеров (ЖКП) с промышленными полимерами, где жидкокристаллическая фаза оказывает усиливающее воздействие на полимерную матрицу. При этом получаемый композитный материал обладает улучшенными физико-механическими характеристиками. Интересно, что введение незначительного количества жидкокристаллического полимера в ПБТ повышает скорость кристаллизации и увеличивает прочность материала [134]. При этом увеличивается модуль упругости, меняется характер разрушения исходного полимера, предельная деформация уменьшается, подавляется ползучесть при длительном воздействии нагрузки [135, 136]. Стоит отметить, что при этом не только меняются механические свойства ПБТ при добавке ЖК полимеров, но и происходят изменения структуры самой полимерной матрицы. Так, исследования композитов ПБТ/ЖКП показали наличие мелких кристаллитов в смесях с небольшим содержанием жидкокристаллического полимера. В свою очередь это обуславливает увеличение вязкости расплава, причем кристаллики жидкокристаллических полимеров могут играть роль узлов молекулярной сетки [137]. Кроме того, возможно и взаимодействие химической природы между компонентами смеси [132].

1.5. Производство полибутилентерефталата

В последнее время ПБТ и композиты на его основе находят все более широкое применение в различных отраслях промышленности: в машиностроительной, радиотехнической, электронной и т.д. Это происходит благодаря удачному сочетанию механических, физико-химических и диэлектрических свойств. Этому способствует также высокая скорость кристаллизации ПБТ и его технологичность. Дальнейшее развитие производства и применения полибутилентерефталата будет определяться также отсутствием в его структуре атомов хлора и его соединений, что удовлетворяет экологическим требованиям. При этом обеспечивается повышенная огнестойкость изделий из него. Отличительной особенностью полибутилентерефталата является его высокая способность к волокнообразованию. Сами волокна при гораздо меньшей стоимости исходного сырья и готового материала, имеют гораздо более высокую способность к вытяжке, прядению и ткачеству, чем волокна из полиамида-6 и других полиэфиров.

ПБТ и композитные материалы на его основе представляют достаточно перспективные и конкурентноспособные в будущем термопласты, которые найдут широкое применение в различных отраслях промышленности. Комплекс ценных свойств, которыми обладают ПБТ и композитные материалы на его основе определили быстрый рост его выпуска.

В 1995 году мировой выпуск ПБТ составил 270 тыс. т/г, а к 1998 году мировая потребность на рынке выросла до 410 тыс. т/г. Ежегодный рост объема потребления ПБТ составляет ~ 8-10 % и уже в 2010 году перешагнул планку в 1 млн. тонн (табл. 1.5).

Из приведенной таблицы потребления ПБТ в различных регионах с 2002 по 2015 гг. очевидна тенденция роста. Наиболее быстрыми темпами потребление ПБТ развивается на рынках Европы и Азии. Прогноз роста потребления ПБТ в данных регионах до 2015 года составляет 9-10 % в год.

Мировое потребление ПБТ в 2002-2015 гг. (тыс. тонн)

Регион/ года	США	Европа	Азия	Остальной мир	Всего:
2002	124,8	165,4	217,1	9,6	517
2003	139,2	185,6	143,6	11,6	500
2004	153,6	204,8	268,8	12,8	640
2005	172,8	230,4	302,4	14,4	720
2006	190,8	254,4	333,9	15,9	795
2007	210,0	280,0	367,5	17,5	875
2008	226,8	302,4	369,9	45,9	945
2009	150,0	280,0	400,0	40,0	870
2010	256,3	347,8	440,2	54,2	1098
2011	274,2	386,0	497,4	58,5	1216
2012	293,4	428,5	562,1	63,2	1347
2013	314,0	475,6	635,1	68,2	1493
2014	335,9	527,9	717,7	73,7	1655
2015	346,0	564,9	8,3,8	80,3	1795

Источник: Maack Business Services №8000

Небольшое падение потребления ПБТ наблюдалось в 2009 году, что явилось следствием мирового финансового кризиса, повлекшего за собой падение промышленного производства почти во всех отраслях экономики, в том числе в автомобилестроении, кабельной промышленности и в производстве бытовой техники.

В промышленности и технике преобладает потребления ПБТ в трех основных областях: автомобилестроении, электротехнической и бытовой технике, а также в кабельной промышленности, где из данного полимера производится огромное количество изделий и комплектующих.

Несколько менее интенсивно продвижение ПБТ в качестве сырья для

получения текстильных нитей и коврового жгутика, но весьма вероятно его экспансия в этом сегменте применения в связи с ростом цен на конкурирующие с ним полиамиды (к тому же уступающие ему по многим показателям).

При этом ключевыми фактами роста потребления ПБТ в автомобильной промышленности являются:

- Среднее снижение массы авто к 2015 году на 11 %;
- Увеличение объема использования пластиков на 5 %;
- Увеличение производства автомашин в мире к 2015 году на 25 %;
- Увеличение объема ПБТ по отношению к другим пластикам на 3 %.

Ключевыми фактами роста потребления ПБТ в кабельной промышленности являются:

- Среднее потребление пластмасс на 1 км - 50 кг;
- Доля ПБТ среди пластмасс для отрасли волоконной оптики 13 %;
- Среднее потребление соединительных элементов на 1 км продукции отрасли 73 кг.

Ключевыми фактами роста потребления ПБТ в бытовой технике являются:

- Внешние корпусные детали являются наибольшим сегментом потребления;
- Корпуса бытовых приборов;
- Детали корпусов моторов;
- Ручки духовых шкафов;
- Корпусные детали компьютеров, клавиши клавиатуры компьютеров;
- Корпусные детали бытовых светильников, хомуты для жгутов проводов.

Опережающий рост производства ПБТ по сравнению с другими пластиками связан с лучшим сочетанием цена – свойства. Данная тенденция опережающего роста потребления ПБТ в мире приводит к постоянному росту доли ПБТ в объеме производства конструкционных пластиков.

Мировой рынок ПБТ имеет ярко выраженную олигополистическую структуру – 9 крупнейших поставщиков контролируют 78 % всех мощностей

по производству ПБТ. В Китае компании Blue Star и Chang Chun начали строительство 2 заводов ПБТ по 70 тыс. тонн, что доведет общие мощности по его выпуску в стране в 2010 г. до 180 тыс. тонн в год.

Такое резкое повышение потребности в ПБТ в мире заставило основных производителей этого полимера создать новые или увеличить производственные мощности по его получению.

Так фирма Du Pont на 50 % расширило свое производство и довела общий объем выпуска ПБТ до 32 тыс. т/г. Эта фирма с 1997 года проводит переориентацию завода для выпуска полибутилентерефталата вместо полиэтилентерефталата, удвоив при этом производственные мощности.

Фирмой BASF с 1998 года (BASF уже выпускает ПБТ марки Ultradur S 4090G6) с GE Plastics введено в действие производство ПБТ на 60 тыс. т/г. Китай планирует осуществлять производство ПБТ производительностью 26 тыс. т/г.

Некоторые фирмы (Ciba-Geigy, N.Y.Owens Corning SA, BASF и General Electric Plastics) наладили выпуск конструкционных термопластичных полиэфиров, предназначенных для переработки методом экструзии и литья под давлением. В частности, фирма Ciba-Geigy производит экструзионный ПБТ под маркой «Кристина».

Фирмой LG Chem. Ltd. производится ПБТ марки LUPOX. Под такой маркой данная фирма производит различные полукристаллические термопласты, которые обладают такими свойствами, как высокая прочность, жесткость и хорошая сопротивляемость к износу и ползучести при повышенных температурах. Кроме того, LUPOX показывает минимальное влагопоглощение, хорошие электрические свойства и высокую химическую стойкость к воде, слабым кислотам и многим растворителям.

Фирмой DSMEngineeringPlastics (Нидерланды) под торговой маркой Arnite T производит различные композитные материалы на основе ПБТ, которые широко используются в автомобилестроении, электротехнике и элект-

троники, а также при изготовлении бытовой техники и оргтехники.

Производство полибутилентерефталата в России на сегодняшний день отсутствует. В этой связи, все его потребление основано на импорте. При этом весь импортный ПБТ поставляется в гранулах. В большинстве случаев это ненаполненный ПБТ различных марок. Поставки листового ПБТ в Россию практически отсутствуют.

1.6. Полимерные нанокompозитные материалы на основе природных слоистых силикатов

Полимерные нанокompозиты с различным содержанием частиц слоистых силикатов привлекают внимание разработчиков материалов, т.к. они обладают комплексом ценных свойств [138]. В частности, введение слоистых силикатов в полимеры позволяет получить материалы, которые по физико-химическим, эксплуатационным характеристикам превосходят композиты, содержащие неорганические наполнители-модификаторы, имеющие макроструктуру.

Важно отметить, что при введении слоистых силикатов в полимерную матрицу, макромолекулы последнего могут интеркалироваться в неорганические слоистые силикаты. В результате этого возникают новые интересные молекулярные структуры [139, 140]. В свою очередь это позволяет разработать полимерные нанокompозиты с целым комплексом функциональных физико-химических свойств.

Структурные особенности нанокompозитов полимер/слоистый силикат обусловлены внедрением макромолекул в межслоевое пространство модификатора. При этом проникновение макромолекул в галереи слоистого силиката с образованием «гибридных структур», как правило, происходит в результате замены находящихся в межслоевом пространстве гидратированных молекул, на молекулы полимеров с функциональными группами. В свою очередь, уровень нанодисперсного распределения осуществляется благодаря предва-

рительной модификации поверхности слоистого силиката.

Слоистые силикаты природного происхождения, применяемые в нанокompозитных материалах в качестве наноразмерных наполнителей, относятся к структурному семейству типа 2:1. При этом основными элементами структуры силикатов являются кремнекислородный ион SiO_4^{2-} и алюмокислородный ион $\text{Al}^{+3}(\text{O}, \text{OH})_6$ [141, 142].

В работе [142] детально рассмотрены строение и основные физико-химические свойства слоистых силикатов, особенно монтмориллонита (ММТ). Кристаллики ММТ представляют собой чередующиеся слои катионов и слоев силикатов, заряженных отрицательно (рис. 1.1). Причем расстояние между слоями, называемое межслоевым пространством или галерей, определяется Ван-дер-ваальсовыми силами.

В свою очередь, в галереях содержатся катионы, нейтрализующие отрицательный заряд, сформированный изоморфной заменой атомов, образующих кристаллы, например Mg^{2+} на месте Al^{3+} в ММТ или Li^+ вместо Mg^{2+} в гекторите. Как видно, в основном это катионы гидратированных щелочных или щелочноземельных металлов.

Установлено [143], что монтмориллонит, обладает достаточно высокой энергией гидратации и удерживает в галереях большое количество молекул воды. Это обстоятельство дает возможность нейтрализации частичного заряда за счет ион-дипольного взаимодействия.

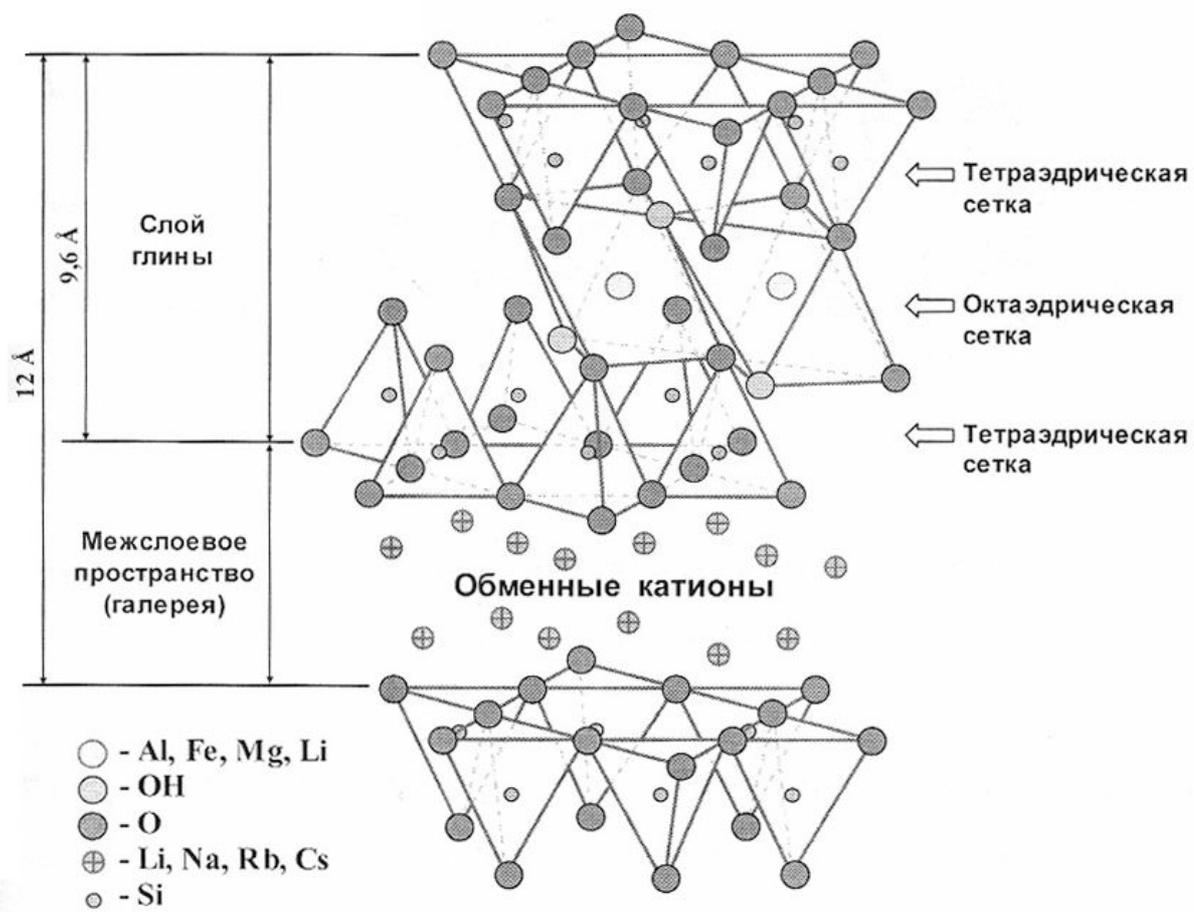


Рис. 1.1. Структура слоистого силиката

Высокая гидрофильность алюмосиликатов не позволяет эффективно совмещать их с полимерными материалами - это основная проблема, которую необходимо решать при создании нанокомпозитов. Для этого проводят модификацию алюмосиликатов замещением катионов неорганической природы внутри прослоек на органические катионные поверхностно-активные вещества. В качестве таких катионов чаще всего используют объемные аммоний- и фосфоний-ионы, которые расширяют межслоевые пространства, уменьшая поверхностную энергию глины и придавая гидрофобный характер поверхности глины [144].

В результате указанной модификации слоистого силиката образуется соединение, которое называется «интеркалированный гибрид». Метод получил название ион - дипольного метода [145, 146].

Известно [147], что при производстве китайского фарфора были получены первые «интеркалированные гибриды» на основе глины и мочевины.

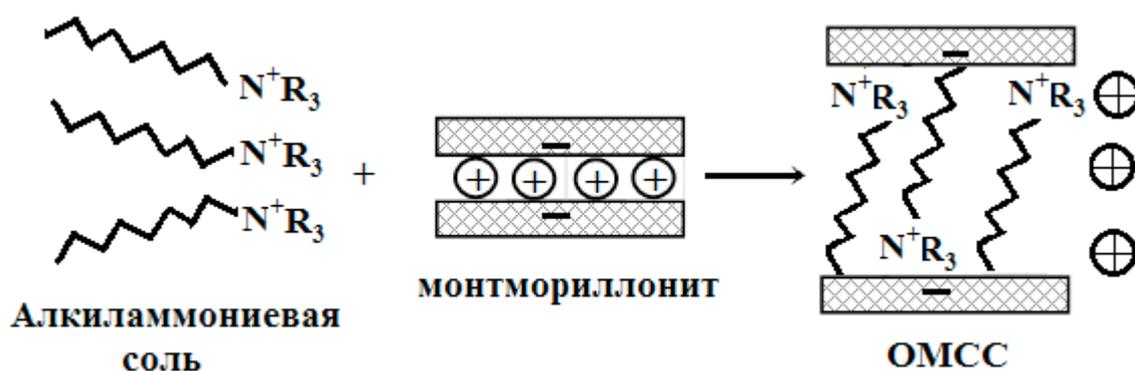


Рис. 1.2. Схема процесса катионообменной реакции силиката и алкиламмониевой соли

Органические катионы алкиламмония (N^+R_3) ориентируются в межслоевом пространстве слоистых силикатов под действием заряженных слоев и соседних катионов [148, 149]. При этом в качестве эффективного метода определения характера взаимодействия между адсорбированными органиче-

скими катионами и поверхностью слоистых силикатов, можно использовать ИК-спектроскопию [148], в частности, полосу в ИК - спектре дециламмоний вермикулита в области $400-3400\text{ см}^{-1}$. Кроме полос, отвечающих исходному вермикулиту и соответствующих колебаниям дециламмония, обнаружена широкая полоса поглощения валентных колебаний NH_3 в области $3000-3200\text{ см}^{-1}$. Появление данной полосы позволяет утверждать о взаимодействии этой группы с атомами кислорода силикатной группы с образованием водородных связей [150]. Проведенные в работе [150] исследования октиламмонийвермикулита с использованием ИК- спектроскопии показали, что интенсивность полосы деформационных колебаний группы NH_3 обнаруживает зависимость от угла падения лучей. Это обусловлено тем, что связь N-C в цепи катиона ориентирована перпендикулярно силикатным слоям. В модифицированном слоистом силикате, где кроме катиона адсорбированы и нейтральные молекулы аминов, эта зависимость не проявлялась. Следовательно, возможность расположения катионов сложной формы зависит от строения самого катиона.

Приведенный выше анализ подтверждают рентгенограммы образцов вермикулита с катионами, имеющими сложную форму. Образцы для исследований были получены путем замены атомов водорода в группе NH_3 на объемные группы $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CCl}-\text{CH}_3$. Из-за стерических затруднений силы электростатического взаимодействия органического катиона с анионной силикатной структурой уменьшается. Вследствие этого энергетически выгодным условием для органического катиона является плоское расположение на кислородсодержащей поверхности силикатного слоя [151].

Модифицированные слоистые силикаты эффективно используют в различных отраслях: в лакокрасочных материалах, в косметике и смазочных материалах, при буровых работах.

Первые работы, связанные с исследованиями механизмов взаимодействия между алюмосиликатным слоистым минералом и органическими макромолекулами относят к 1949 г., когда было установлено поглощение ДНК

ММТ [152]. В работе предполагалось, что ДНК удерживалось в галереях иммобилизованными на силикатной поверхности.

Позже в 1960 г. было обнаружено, что полиметилметакрилат (ПММА) при температурах выше температуры стеклования взаимодействует с ММТ, модифицированным октадециламмонием [153]. В 1961 г. полимеризацией винилового мономера *in situ* был получен полимер, макромолекулы которого были внедрены в межслоевое пространство ММТ [154]. Позже в 1963 г. [155] было показано, что молекулы поливинилового спирта могут самостоятельно внедряться из водного раствора в межслоевое пространство ММТ. В 1975 году интеркаляцией полиакриламида и полиэтиленоксида из водных растворов были получены нанокомпозиты на основе ММТ [156].

Кроме ионных органических модификаторов можно использовать также неионные модификаторы. Связывание последних с поверхностью глины осуществляется за счет образования водородных связей. В ряде случаев органоглины, полученные с использованием неионных модификаторов, могут быть химически более стабильными, чем органоглины, полученные с использованием катионных модификаторов (рис. 1.3) [157].

Как видно из рис. 1.4 степень десорбции наименьшая при неионном взаимодействии органического модификатора с поверхностью глины. Это связано с тем, что водородные связи, образованные между этиленоксидной группой и поверхностью глины, делают эти органоглины химически более стабильными, чем органоимодифицированные слоистые силикаты (ОМСС), полученные по ионному механизму.

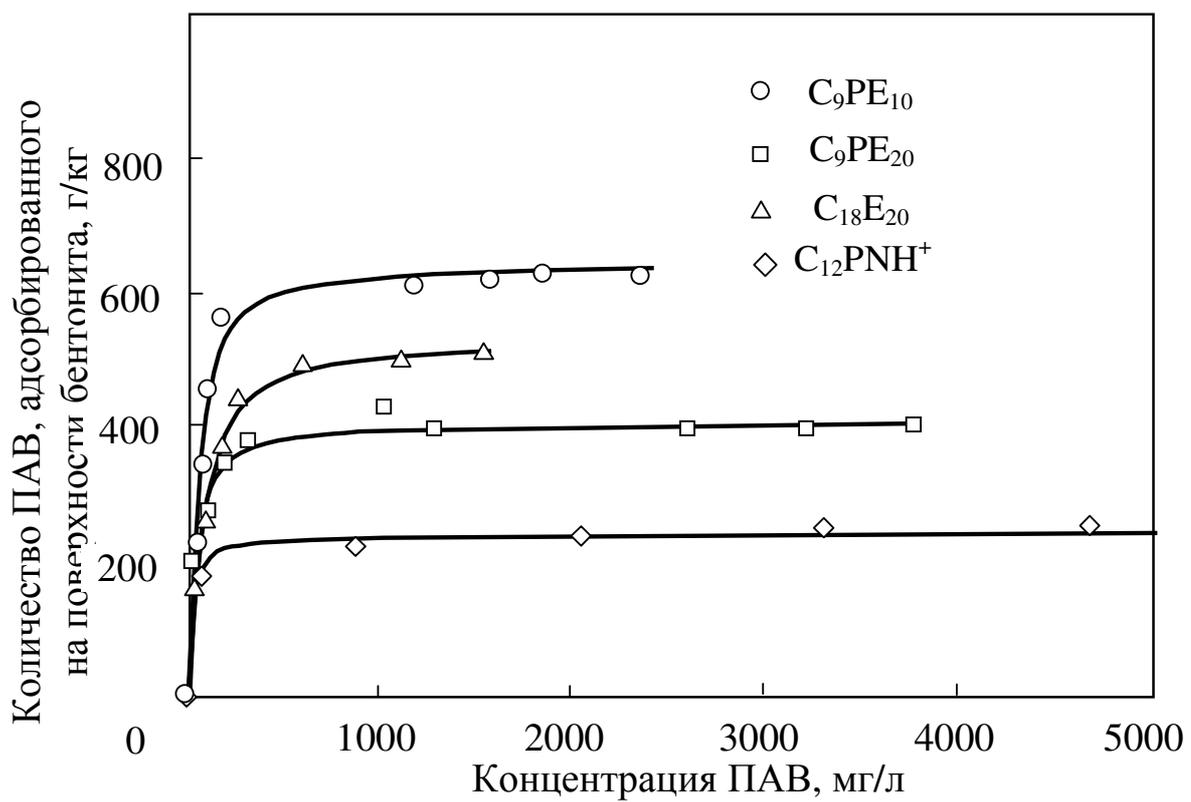


Рис. 1.3. Адсорбционные кривые различных ПАВ на поверхности глины

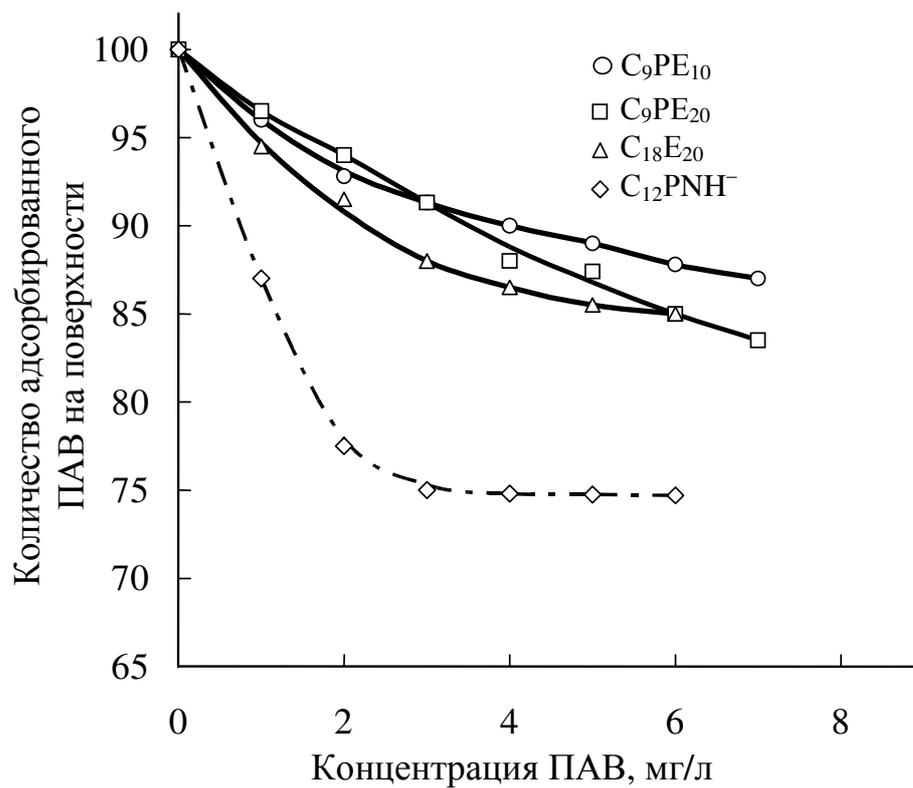


Рис. 1.4. Кривые десорбции различных ПАВ с поверхности глины
 $C_9PE_{10} - C_9H_{19}C_6H_4(CH_2CH_2O)_{10}OH$; $C_9PE_{20} - C_9H_{19}C_6H_4(CH_2CH_2O)_{20}OH$;
 $C_{18}E_{20} - C_{18}H_{37}(CH_2CH_2O)_{20}OH$; $C_{12}PNH^+ - C_{12}H_{25}C_6H_4NH^+Cl^-$

Таким образом, создание нанокompозитных материалов сводится к эффективности взаимодействия между полимером и неорганической фазой. В результате такого взаимодействия получают нанокompозитные материалы с уникальными свойствами, которыми не обладают исходные полимеры.

Однако, несмотря на проведенные исследования, первое промышленное производство таких нанокompозитов было реализовано в Японии в Центральной научно-исследовательской лаборатории промышленного концерна «Toyota» лишь в 1988 г. [158]. Этот метод заключался в предварительном внедрении молекул ϵ -капролактама в межслоевое пространство слоистого силиката с последующей его полимеризацией *insitu*. Таким образом был синтезирован и изучен полимерный нанокompозит на основе полиамида-6.

Появился ряд обзорных работ и монографий: Mulhaupt [157, 158], Giannelis [159], Lagaly [160], Frisch [161] и Gilman [286], где достаточно подробно освещены современное состояние исследований в области нанокompозитов на основе слоистых силикатов.

1.6.1. Методы синтеза полимерных нанокompозитов на основе слоистых силикатов

Следует заметить, что слоистый силикат имеет свойство набухать в различных жидкостях. В качестве такой жидкости может выступать растворитель, в котором растворяется полимер. В свою очередь, процесс интеркалирования полимера является двухстадийным, где полимер замещает предварительно интеркалированный растворитель (рис. 1.5). Условием, при котором возможен такой обменный процесс, является отрицательное значение энергии Гиббса. Известно также, что изменение энтропии полимера в сторону уменьшения связано с ограничением подвижности его макромолекул. Такое изменение энтропии можно компенсировать за счет увеличения десорбции интеркалированных молекул растворителя.

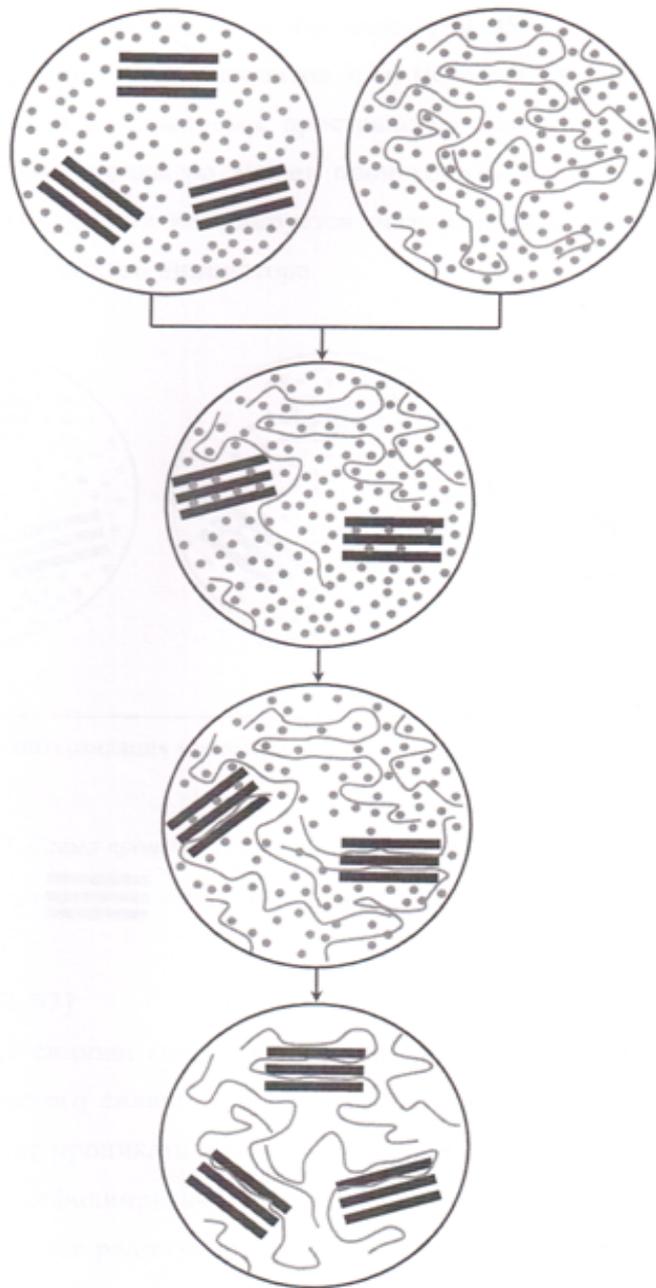


Рис. 1.5. Схема процесса получения нанокомпозитов в растворе – в процессе синтеза полимера – *in situ*.

В процессе получения нанокомпозитов данным методом, очевидно, происходит интеркалирование мономера в межслоевую галерею слоистого силиката, где происходит процесс образования полимера (рис. 1.6). Различают три вида полимерных гибридов с нанодисперсным распределением слоистого силиката (рис.1.7).

Первый это обычный композитный материал, в котором частицы наполнителя распределены в полимерной матрице с сохранением исходных размеров (несколько микрометров). Такие материалы образуются, если молекулы полимера не проникают между слоями силиката. Другие материалы – нанокомпозиты с интеркалированной структурой, реализуемые когда молекулы полимера внедряются в межслоевое пространство частиц силиката. Это приводит к увеличению межплоскостного расстояния, но сохраняется упорядоченная слоистая структура частиц.

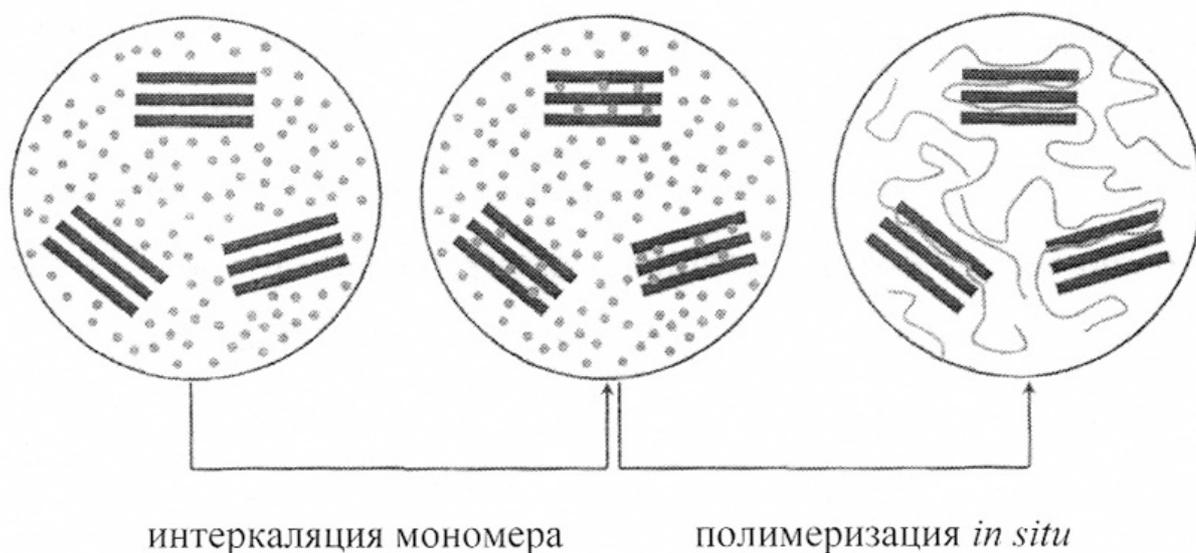


Рис. 1.6. Схематическое представление структуры нанокомпозита, содержащего слоистый силикат

Третий материал представляет эксфолированный нанокомпозит, когда частицы силиката диспергированы в полимерной матрице. В свою очередь, исходя из условий синтеза, а также с учетом неоднородности структуры

компонентов можно ожидать образования смешанных композитных материалов, которые могут содержать все три указанные выше структуры в различных соотношениях.

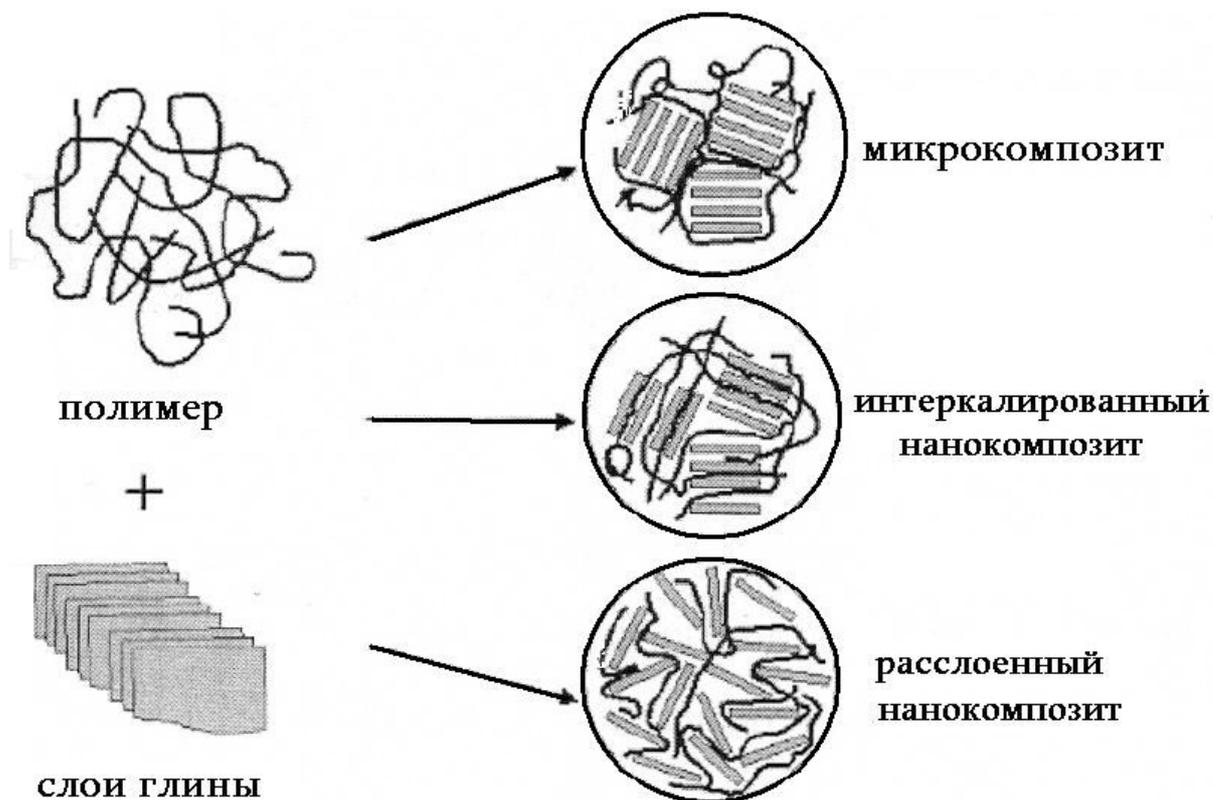


Рис. 1.7. Схема получения нанокompозитов методом *in situ*:

≡ – слоистый силикат; — – мономер

Из перечисленных способов получения нанокompозитов наиболее распространенным является метод смешения расплава полимера со слоистым силикатом, модифицированным органическими катионами. Данный способ позволяет достигать интеркаляцию частиц полимеров, или же расслаивать на единичные слои наноразмерной толщины слоистый силикат. В свою очередь эти изменения структур приводят к значительному повышению основных физико-химических характеристик материала [165-168]. При получении этим методом нанокompозитов на основе полиолефинов, для лучшей совмес-

тимости полимера и наполнителя, последний модифицируют малеиновым ангидридом [169] или проводят сополимеризацию олефина с полярным со-мономером [166, 167, 170].

Следующий способ получения наноуполненных полимеров – прямой синтез полимера путем интеркаляционной полимеризации, когда синтез матричного материала-полимера происходит в межслоевом пространстве частиц слоистого силиката. Для проведения синтеза используют как мономеры, так и олигомеры. Такой подход получения нанокомпозитов позволяет создавать материалы с эксфолированной структурой. Так, основные физико-механические свойства композитов на основе полиамида-6 и монтмориллонита увеличиваются более чем в 1,5 раза по сравнению с исходным полимером [171, 172].

Эмульсионной полимеризацией [174 - 186] при полном диспергировании монтмориллонита натриевой формы в воде получают нанокомпозитные материалы на основе таких полимеров как полиметилметакрилат, полистирол, сополимер стирола и акрилонитрила, поливиниловый спирт (ПВС), полиэтиленоксид (ПЭО), полиакриловая кислота (ПАК) и поливинилпирролидон (ПВП).

В работе [187] предложен другой путь по синтезу нанокомпозитов «полистирол – монтмориллонит». Авторами работы, инициатор радикальной полимеризации был закреплен путем катионного обмена с ионами натрия в межслоевом пространстве решетки силиката. В этом случае можно провести полимеризацию стирола непосредственно в межслоевом пространстве силиката. Частицы последнего подвергаются эксфолиации под действием образующегося полимера.

С использованием метода интеркаляционной полимеризации был осуществлен синтез нанокомпозитов на основе полиэтилентерефталата [188-191], полиамида [192], а также терморезактивных полимерных матриц. Так, в работах [193-197] было изучено влияние типа слоистых силикатов, модифи-

каторов, отверждающих агентов и условий полимеризации на структуру и свойства нанокompозитов на основе эпоксидных смол.

1.6.2. Структура полимерных нанокompозитов на основе монтмориллонита

При исследовании структуры нанокompозитных полимерных материалов в качестве основного инструментального способа используют метод РСА. В частности, изменение упорядоченности структуры частиц слоистого силиката под влиянием интеркалированного полимера отражается на изменении интенсивности и формы основных полос спектра, а степень упорядоченности на амплитудном диапазоне. Это позволяет сделать вывод, что в полученном гибриде алюмосиликатные слои копланарны. Например, монтмориллонит характеризуется пиком в малоугловой области ($2\theta = 6-8^\circ$), ответственным за упорядоченность структуры силиката. Органомодификация монтмориллонита (ОМ) приводит к тому, что данный пик смещается в сторону уменьшения значения 2θ . Для нанокompозитов на основе полимеров при достаточно эффективном эксфолировании глиняных частиц в полимерной матрице, этот пик исчезает. Исчезновение пика связано с потерей характерной упорядоченности в структуре слоистого силиката. Однако при увеличении уровня содержания глины в полимерной матрице превышающего некоторый предел, пик появляется вновь. Эта закономерность достаточно наглядно продемонстрирована в работе [198] на примере полиэтилентерефталата (ПЭТ) (рис. 1.8).

Размеры пакета слоистого силиката определяют по значению угла 2θ . Определенный таким образом пакет состоит из слоя глины и межслоевого пространства. Кроме того, размер пакета полимерного нанокompозита за счет увеличения межслоевого пространства больше, чем у исходного силиката. Частицы монтмориллонита в среднем характеризуются размером пакета равным 1,2-1,5 нм, а для органомодифицированного слоистого силиката – 1,8-3,5 нм.

РСА не позволяет получить достаточной информации относительно пространственного распределения силиката в полимерной матрице и форме гибрида. Это связано с тем, что все данные РСА являются усредненными. Кроме того, у некоторых слоистых силикатов базовые пики не ярко выражены, что усложняет сравнение исходного и интеркалированного силиката по интенсивности и форме пиков. Для детального рассмотрения этой проблемы используют другую экспериментальную аппаратуру, в частности, атомно-силовую микроскопию (АСМ), сканирующую электронную микроскопию (СЭМ) и просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ) [199-207].

Достаточно полезную дополнительную информацию об интеркалированном гибриде позволяет получить метод ДСК [202]. Так, ограниченная подвижность интеркалированных полимерных макромолекул отражается в изменении их вращательной и поступательной подвижности. Такую же ситуацию можно заметить и для сетчатых полимеров, когда ограничение сегментальной подвижности полимеров приводят к повышению температуры стеклования T_c .

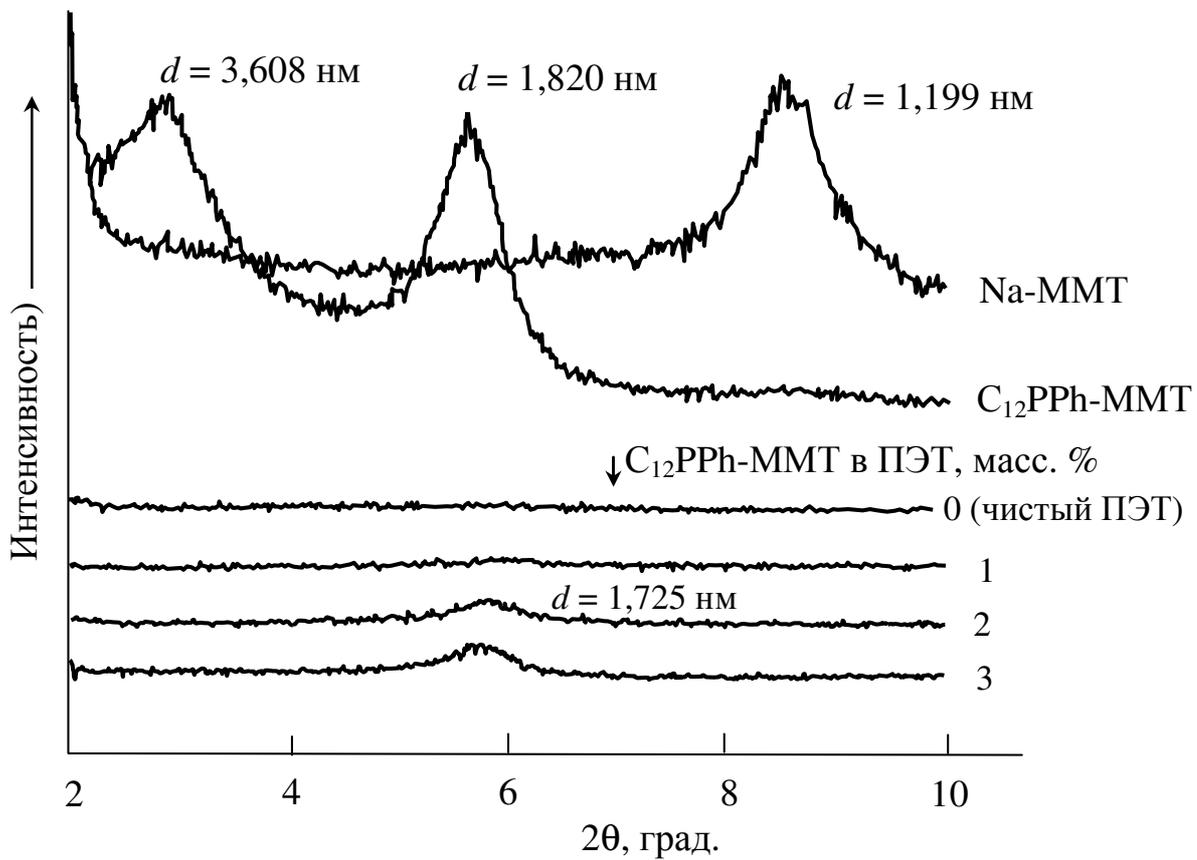


Рис. 1.8. Рентгенограммы Na^+ MMT, OM Na^+ MMT и нанокompозитов ПЭТ/OM Na^+ MMT

Поиск эффективных методов анализа нанокompозитов продолжается. Так для изучения структуры нанокompозитов предлагается использовать метод твердофазной спектроскопии ЯМР ^{13}C . При этом сочетание данных ЯМР с результатами РСА и ДСК, приводят к корректному определению структурных различий между гибридами [206, 208]. В работе [209] предлагается использовать метод КР для исследования фазового состава полимера в композитах.

1.6.3. Свойства полимерных нанокompозитов

Как отмечено, органомодифицированные слоистые силикаты представляют большой интерес как нанонаполнители и являются перспективными добавками для улучшения основных физико-механических и эксплуатационных свойств ряда полимеров. Существуют многочисленные исследования, которые отмечают уникальные комбинации физико-механических и термических свойств композитов полимер/слоистый силикат уже при малой концентрации (обычно менее 5 % масс.) неорганического наполнителя. Так введение слоистого силиката в полимер приводит к повышению модуля упругости [210 - 213], понижению газопроницаемости [211, 212], улучшению тепловых и огнеупорных свойств, повышению ионной проводимости [204, 214] и более низкому коэффициенту теплового расширения [211].

В работах [36, 221] получены и исследованы нанокompозиты на основе ПБТ и слоистого силиката марки Cloisite. Исследования показали, что нанокompозиты обладают высокими физико-механическими показателями. В частности, модуль упругости нанокompозитов в 1,3 раза превосходил аналогичный показатель исходного полимера – ПБТ. Причем увеличение содержания слоистого силиката в ПБТ приводило к дальнейшему росту модуля упругости композита. Кроме того, наличие наночастиц слоистого силиката в ПБТ приводило к изменению и прочностных свойств исходного полимера в сторону повышения. Введение наноразмерных частиц слоистого силиката в другие полимеры также приводит к повышению прочностных характеристик (табл.1.6).

Прочность нанокомпозитов на основе различных полимеров и слоистого силиката

Полимер	Содержание нано-наполнителя, масс. %	Прочность нанокомпозитов при растяжении, МПа	
		полимер	Нанокомпозит
ПА-6	4,7	68,6	97,3
	5,3		97,2
	4,1		102,0
ПММА	12,6	59,3	62,0
	20,7		62,0
ПК	2,4	60,0	83,9
	4,5		34,1
ПБТ	2,0	41,0	50,0
	3,0		60,0
	4,0		53,0
	5,0		49,0
ПЭТ	1,0	46,0	58,0
	2,0		68,0
	3,0		71,0

Из таблицы заметно, что изменение прочности наиболее выражено в случае ПА-6. Такое изменение прочности для ПА-6 обусловлено тем, что нанокомпозиты на основе ПА-6 и слоистого силиката, имеют эксфолированную структуру, а также ионным взаимодействием макромолекул исходного полимера с частицами слоистого силиката. В случае нанокомпозитов на основе ПММА и слоистого силиката нанокомпозит имеет интеркалированную структуру, взаимодействие макромолекул полимера и частиц слоистого си-

ликата происходит по ионно-дипольному механизму. В свою очередь эта структура и такой характер взаимодействия не способны привести к заметному повышению прочностных характеристик композитного материала.

Можно заметить, что нанокompозиты ПБТ/слоистый силикат, ПЭТ/слоистый силикат по своим прочностным характеристикам превосходят исходные полимеры при содержании модификатора в количестве 1-3 масс. %. Дальнейшее повышение содержания слоистого силиката в нанокompозитах (до 5 масс. %) приводит к снижению прочности образцов. Такое поведение нанокompозитов, видимо, обусловлено структурой материала, которая образуется при модификации исходных полимеров со слоистым силикатом. В частности, при введении слоистого силиката в количестве 1-3 масс.% в полимеры (ПБТ и ПЭТ) наблюдается образование нанокompозитов с эксфолиированной структурой. Введение слоистого силиката до 5 масс. %, очевидно, приводит к получению нанокompозитов с интеркалированной структурой [222].

Вопрос удлинения при разрыве в зависимости от условий формирования и структуры нанокompозитов остается открытым. Хотя, при получении интеркалированной структуры на основе различных полимеров - ПММА, ПБТ, ПЭТ и слоистого силиката, установлено некоторое увеличение этого параметра [222-224].

Очень важной характеристикой для нанокompозитов на основе слоистого силиката и полимеров, являются повышенные барьерные свойства. Это обусловлено тем, что силикатные слои оказываются непроницаемой преградой для молекул жидкости и газа. Так, для гекторита у которой пластинка имеет размер меньше 100 \AA , коэффициент газопроницаемости около единицы. При этом можно отметить, что увеличение размеров силикатных слоев приводит к снижению коэффициента газопроницаемости. Например, синтетическая слюда, длина пластинок которой составляет 1180 \AA , обладает самым низким значением коэффициента газопроницаемости. Коэффициент диффузии у нанокompозитов глина/полимер значительно меньше, чем у ис-

ходных полимеров. Рост размеров силикатных пластин также приводит к снижению проницаемости нанокомпозитов [212-218]. Причем, оказалось, что газопроницаемость нанокомпозитов заметно уменьшается с ростом концентрации силикатных частиц в нанокомпозитах.

Показателем, который существенно снижается при добавлении небольших количеств слоистого силиката (2-3 масс.%) в полимерную матрицу, является коэффициент термического расширения. Это обусловлено плохой деформируемостью жестких слоев силиката, препятствующей тепловому расширению связанного с ним полимера.

Важно также отметить, что полимерные нанокомпозиты, содержащие частицы слоистых силикатов, являются более термически устойчивыми, т.е. имеют более высокую температуру разложения, чем чистый полимер.

В работах [194, 225-229] показано, что введение слоистых силикатов в полимеры приводит к заметному росту термостабильности исходных полимеров, которые определялись по температурам начала разложения, 50 %-й потере массы и максимальной скорости потери массы. В частности, добавка 10% слоистого силиката в полиметилметакрилат приводит к тому, что температура начала деструкции повышается на 80 °С. В случае полидиметилсилоксана добавка 10 % модифицированной слюды приводит к тому, что температура 50 %-й потери массы нанокомпозита на 140 °С выше по сравнению с исходным полимером. Наблюдается повышение коксового остатка с повышением содержания слоистого силиката в нанокомпозитах.

При этом повышение коксового остатка должно сказываться на огнестойкости нанокомпозита. Для оценки огнестойкости композитов, как правило, используют кон-калориметрический метод исследования горючести материалов. Метод позволяет достаточно корректно оценить следующие показатели: скорость тепловыделения и потери массы; теплоту сгорания; количество дымо- и тепловыделения; период индукции воспламенения, образование моно- и диоксида углерода, окислов азота и воды и т.д.

Обнаружено, что при введении глины в полимеры около 5 масс. % при-

водит к заметному снижению скорости горения, уменьшению тепловыделения и увеличению зольности. Природа горения и анализ процессов, происходящих при этом в нанокompозитах на основе полимеров и слоистых силикатов, достаточно подробно представлены в работе [219]. При этом для объяснения влияния частиц наполнителя на процесс горения полимерных материалов используют два механизма снижения горючести [220, 230, 231]. Во-первых, это формирование карбонизованного слоя, которая влияет на массо- и теплоперенос между зоной горения и полимерным материалом. Во-вторых, это каталитическая активность слоистого силиката, которая проявляется в процессе термической деструкции полимера. Важным фактором является понижение теплового эффекта и уменьшение максимальной скорости тепловыделения.

Таким образом, анализ литературных данных указывает на расширение исследования процессов синтеза и механизмов модификации полибутилентерфталата, разработке композиционных материалов на его основе. В исследованиях последних лет много внимания уделяется методу твердофазной поликонденсации как способу получения ПБТ с высокой молекулярной массой. Этот подход особенно важен при синтезе ПБТ, используемых для оболочек оптоволоконных кабелей, которые должны обладать повышенными значениями термической и гидролитической стойкости. В процессе синтезе полибутилентерфталата важную роль играют различные добавки (термостабилизаторы и различные антиоксиданты), введение которых уменьшает концентрацию карбоксильных групп, образующихся в процессе синтеза. Однако, при синтезе ПБТ экструзионной марки иногда требуется проводить дополнительную поликонденсацию в твердой фазе в гранулах полимера. Процесс нужно проводить при температуре несколько ниже температуры плавления полибутилентерфталата. Введение добавок, одновременно являющихся катализаторами поликонденсационного процесса и регулирующих кристаллизацию полимера, имеет немаловажное значение. При проведении твердофазной поликонденсации важно провести предварительную кристаллизацию для

предотвращения слипания гранул.

Анализ литературы и поставленных задач приводят к заключению о том, что для разработки метода получения полибутилентерфталата, соответствующего по своим свойствам требованиям, предъявляемым к материалам различного назначения, необходимо провести исследование влияния на свойства образующегося ПБТ природы и состава стабилизирующих систем наряду с другими условиями поликонденсации.

Выбор катализатора поликонденсации, который будет эффективным на стадии твердофазной поликонденсации, также является существенным направлением.

Кроме того, особое место занимает получение блоксополимеров и композитов на основе полибутилентерфталата. При этом, варьируя состав блоксополимера, а также содержание и природу добавок можно получить материалы и нанокомпозиты, обладающие целым комплексом ценных физико-химических, механических, эксплуатационных свойств.

Особый интерес исследователей и переработчиков представляют полимерные материалы и композиты, содержащие наноразмерные частицы слоистых силикатов. Это связано с тем, что нанокомпозитные материалы обладают физико-химическими и физико-механическими характеристиками значительно превосходящими исходные полимеры и традиционные композиты. Причем для придания исключительных свойств марочному полимеру необходимы незначительные количества нанонаполнителей. В связи с этим разработка нанокомпозитных материалов на основе ПБТ, блоксополимеров и слоистых силикатов является весьма актуальной и перспективной, позволяющей расширить ассортимент полимерных материалов на основе исходных полимеров и, соответственно, области их применения в промышленности.

Глава 2. ЗАКОНОМЕРНОСТИ СИНТЕЗА ПОЛИБУТИЛЕН- ТЕРЕФТАЛАТА ПОВЫШЕННОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ И ТЕРМОСТОЙКОСТИ

В настоящее время химики-технологи для регулирования и решения проблемы повышения стабильности физико-химических и механических характеристик полимерных материалов используют, в основном, два подхода: синтез новых и модификация уже имеющихся полимерных материалов, которые в итоге обладали бы улучшенными свойствами или комплексом новых эксплуатационных характеристик. Указанные подходы являются перспективными и расширяют области и объемы применения полимерных материалов в промышленности.

В работе получены полимерные материалы на основе полибутилентерефталата (ПБТ). При этом поликонденсационные процессы получения полимера проводили в присутствии различных модифицирующих добавок, значительно улучшающих свойства ПБТ.

2.1. Синтез полибутилентерефталата

Синтез полибутилентерефталата проводили в расплаве в присутствии тетрабутоксититана и новых катализаторов реакции, а также 2-3 компонентных стабилизирующих систем и различных модификаторов в лабораторном реакторе (рис. 2.1).

Синтез ПБТ осуществляли по двухстадийному методу, который включает реакции переэтерификации и поликонденсации. В процессе переэтерификации деметилтерефталат взаимодействует с 1,4-бутандиолом при 140-210 °С в инертной среде. В ходе реакции выделяется метанол.

Реакцию поликонденсации эфиров, синтезированных на первой стадии, проводили под вакуумом при 210-250 °С. В процессе реакции выделяется избыток 1,4-бутандиола.

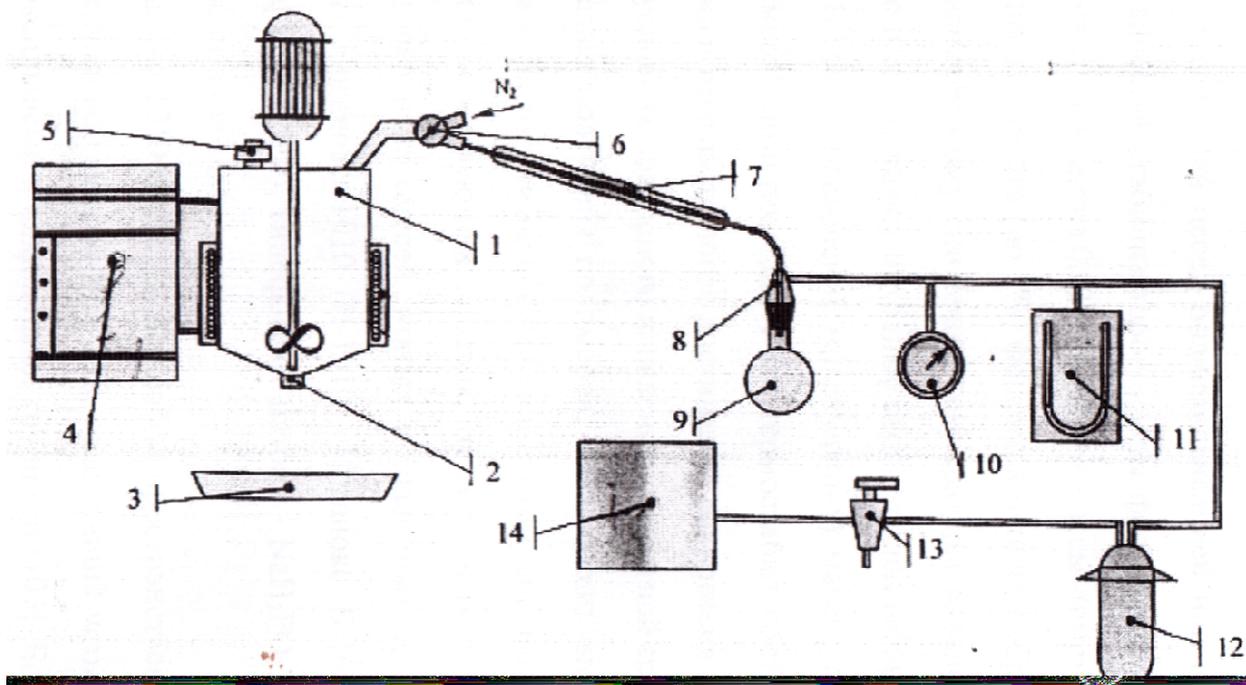
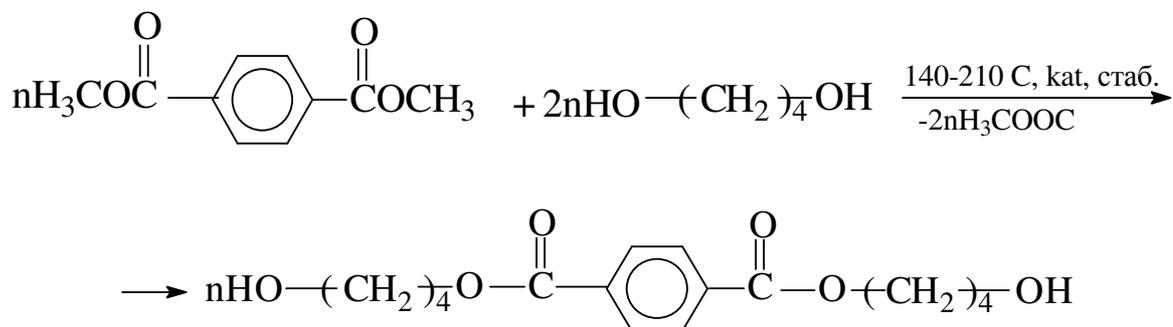


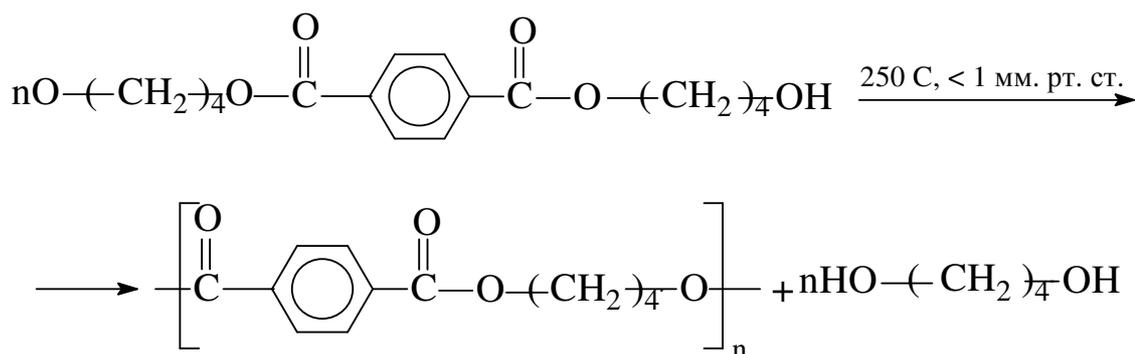
Рис. 2.1. Установка для синтеза полиэфиров (схема): 1 – реакционный объем, 2 – фильтра, 3 – приемная емкость, 4 – блок электронного управления, 5 – отверстие для загрузки, 6 – кран, 7 – холодильник, 8 – аллонж, 9 – приемник, 10 – стрелочный вакуумметр, 11 – ртутный вакуумметр, 12 – ловушка, 13 – вакуумный кран, 14 – вакуумный насос, 15 – мешалка

Уравнение реакции в общем виде можно представить следующим образом:

1. Переэтерификация диметилтерефталата 1,4-бутандиолом



2. Поликонденсация бис (4-гидроксибутил)-терефталата



2.2. Влияние термостабилизаторов на процесс синтеза ПБТ

Известно, что процесс синтеза сложных полиэфиров, таких как полиэтилентерефталат или полибутилентерефталат при 210-270 °С сопровождается термической деструкцией, которая может ускоряться в присутствии катализаторов переэтерификации и поликонденсации.

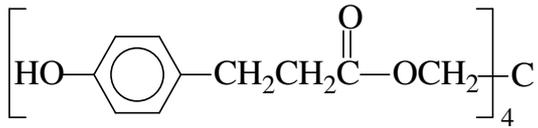
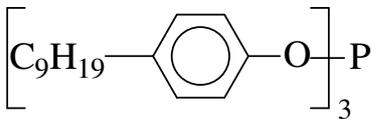
Для повышения стойкости полиэфиров к термической деструкции в процессе синтеза вводятся добавки, в первую очередь фосфорсодержащие соединения, перед началом поликонденсации или в ходе процесса синтеза [106, 233-235]. Эфиры фосфористой кислоты, применяемые в качестве стабилизаторов, рекомендуется вводить в небольших количествах (0,01-0,25 % от

массы диметилтерефталата).

Введение до 5 % фосфитов нежелательно, так как при этом значительно снижается температура плавления полиэфиров. В присутствии фосфитов улучшаются исходные свойства полиэфиров: снижается количество –COOH групп, повышается молекулярная масса. При этом получается неокрашенный полимер с повышенной термостабильностью при выдерживании в токе азота длительное время после достижения равновесия в процессе поликонденсации [236, 237].

Таблица 2.1

Использованные стабилизаторы и катализаторы

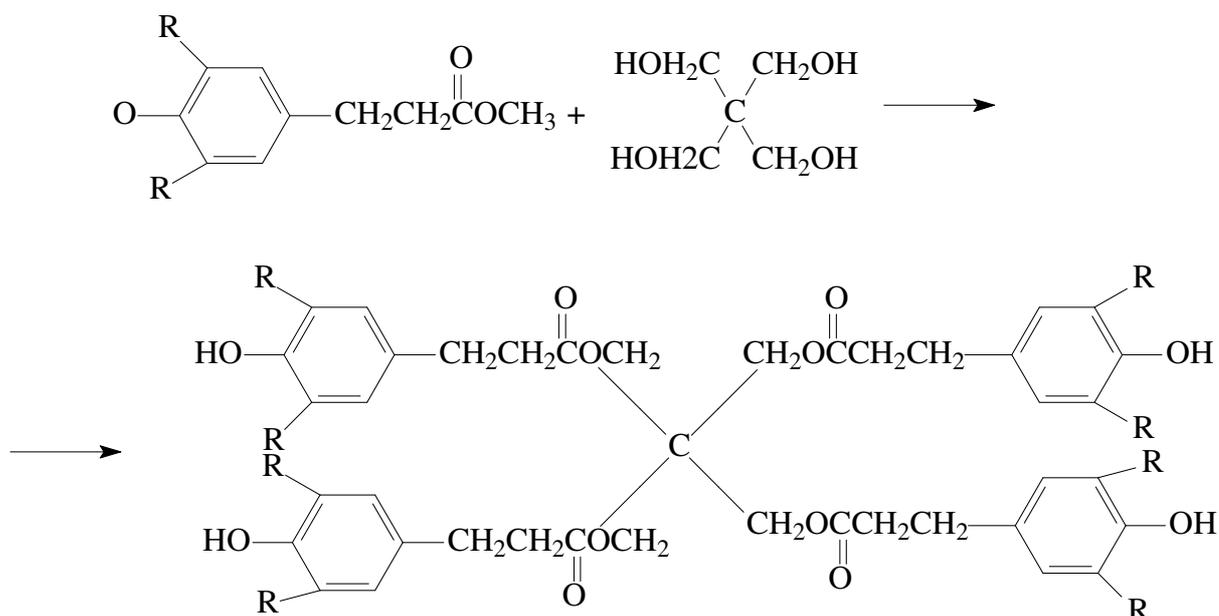
№ п/п	Стабилизаторы		Катализаторы
	Название	Формула	
1	Гипофосфит натрия	NaH_2PO_2	Тетрабутоксититан $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$
2	Ирганокс 1010		Нитрид бора BN
3	Тринонилфенилфосфит		Борный ангидрид B_2O_3

Для получения ПБТ, обладающего высокими физико-механическими и физико-химическими свойствами синтез осуществляли в присутствии различных стабилизирующих добавок, а также на основе их смесевых комбинаций, которые приведены в табл. 2.1. В качестве стабилизаторов и их смесей были использованы гипофосфит натрия – NaH_2PO_2 , Ирганокс 1010 (И-1010), тринонилфенилфосфит (ТНФФ), взятых в различных соотношениях, а в ка-

честве катализаторов и модификаторов использовались: нитрид бора – BN и оксид титана – TiO₂.

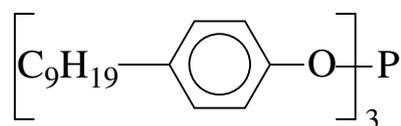
Ирганокс-1010 это содержащий четыре ароматических ядра с гидроксильными группами пространственно затрудненный фенол. Молекулярная масса $M = 998$ [238].

Ирганокс-1010 представляет собой продукт конденсации метилокса с пентаэритритом в присутствии щелочного катализатора по схеме:



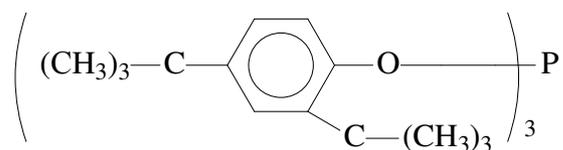
где R – алкильная группа

Тринонилфенилфосфит (ТНФФ) (торговое название Иргифос), соединение общей формулы:



Она представляет собой вязкую жидкость, цвет желтый, плотность $\rho = 990$ кг/м³, молекулярная масса $M = 724$, коэффициент дифракции 1,5285 при температуре 20°C.

Иргифос 168, представляет собой три(2,4-дитрет-бутилфенил)-фосфит следующего строения:



Он представляет собой белый сыпучий порошок, температура плавления его 180-185 °С, молекулярная масса $M = 646,9$, плотность $\rho = 103 \text{ кг/м}^3$.

Были осуществлены синтезы в присутствии различного количества стабилизаторов и катализаторов-модификаторов, которые частично представлены в табл. 2.2.

Таблица 2.2

Состав и соотношение стабилизирующей системы и катализаторов-модификаторов, использованных при синтезе полибутилтерефталата

№ п/п	Стабилизаторы, %	Катализатор, %
1	И-1010-0,1; ТНФФ-0,3; NaH ₂ PO ₂ - 0,05	BN-0,1
2	И-1010-0,1; ТНФФ-0,3	B ₂ O ₃ - 0,25
3	И-1010-0,1; ТНФФ-0,3	B ₂ O ₃ -0,125
4	И-1010 - 0,1; ТНФФ - 0,3	B ₂ O ₃ - 0,075
5	И-1010 - 0,1	B ₂ O ₃ -0,125
6	И-1010-0,1; ТНФФ-0,3; NaH ₂ PO ₂ - 0,05	TiO ₂ - 0,5
7	И-1010 - 0,1; NaH ₂ PO ₂ - 0,05	B ₂ O ₃ - 0,05

Количество стабилизаторов и катализаторов-модификаторов приведено в весовых процентах от массы полимера. В качестве катализатора при проведении синтеза также использовали тетрабутоксититан (0,075 вес. %).

Хроматографический метод анализа отгоняемых продуктов, которые

образуются в ходе реакции синтеза полибутилентерефталата, позволяет судить о качественном состоянии продуктов на выбранной фазе. Одним из основных продуктов отгона на стадии переэтерификации является метанол. Кроме того, в продуктах отгона содержатся 1,4-бутандиол и следовые количества тетрагидрофурана. Как следует из хроматографических данных, представленных на рис. 2.2, в продуктах отгона, полученных на стадии поликонденсации, замечены вода, не прореагировавший 1,4-бутандиол, бравшийся в реакцию в небольшом избытке, и следовые количества метанола. Количество тетрагидрофурана на стадии поликонденсации может достигать до 6 %.

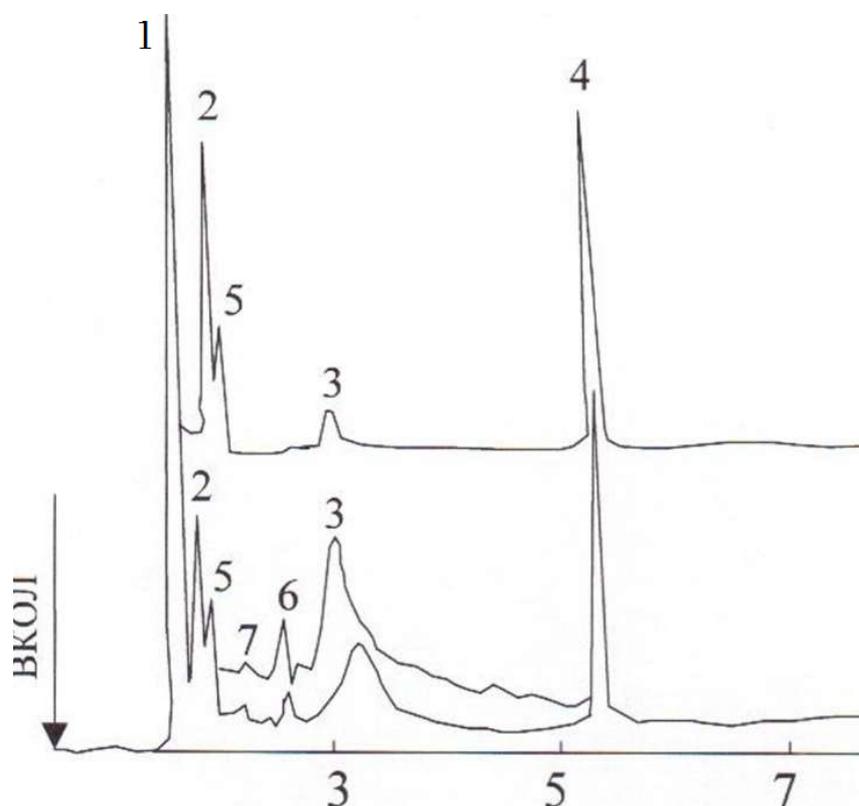


Рис. 2.2. Хроматографические спектры продуктов отгонки, образующихся при синтезе полибутилентерефталата: 1 – метанол; 2 – 1,4-бутандиол; 3 – тетрагидрофуран; 4 – нафталин – внутренний стандарт; 5, 6, 7 – неидентифицированные соединения

Соотношение стабилизаторов в смеси незначительно зависит от соотношения продуктов, содержащихся в отгонах (табл. 2.3). Данные этой таблицы показывают, что присутствие стабилизаторов не мешает протеканию ре-

акции переэтерификации практически до конца. Методом ИК-спектроскопии подтверждено образование в процессе поликонденсации сложного полиэфира - ПБТ.

Таблица 2.3

Влияние стабилизаторов на состав продуктов отгонки при синтезе полибутилентерефталата

№ п/п	Состав стабилизирующей системы, %	Катализаторы, %	Содержание продукта, %			
			СН ₃ ОН	1,4-БД	ТГФ	Неидентифиц. продукты
1	И-1010 - 0,1 ТНФФ - 0,3 NaH ₂ PO ₂ - 0,05	BN-0,1	93	5,2	0,6	1,2
2	И-1010 - 0,1 ТНФФ - 0,3	B ₂ O ₃ - 0,25	93,5	4,3	0,5	1,7
3	И-1010-0,3	B ₂ O ₃ -0,125	97,2	1,8	0,3	0,7
4	И-1010 - 0,1 NaH ₂ PO ₂ - 0,05	B ₂ O ₃ - 0,075	96,2	1,3	1,6	0,9
5	И-1010-0,4 ТНФФ-0,1 NaH ₂ PO ₂ - 0,05	B ₂ O ₃ - 0,075	96	2,5	0,7	0,8

В таблице 2.3 представлены ИК-спектры синтезированного ПБТ. Основные характеристические полосы поглощения и их отнесения даны в таблице 2.4 [239].

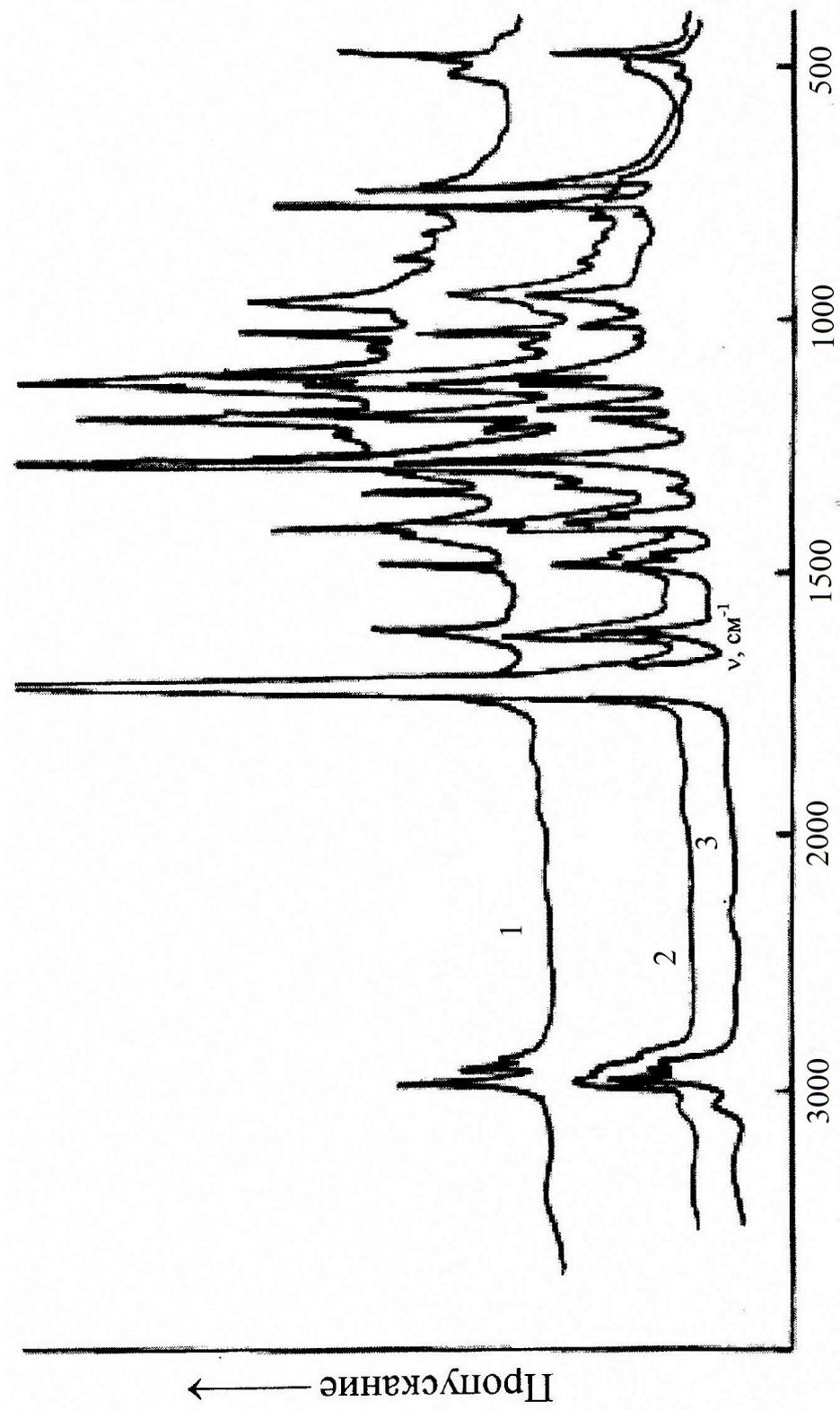


Рис. 2.3. ИК-спектры синтезированных полимеров

**Отнесение характеристических полос поглощения ИК-спектров ^{*)}
полибутилентерефталатов**

Частота поглощения ν , см^{-1}	Интенсивность колебания ^{**)}	Тип колебания	Отнесение полосы поглощения
729	ср.	скел.	$-(\text{CH}_2)_4-$
773	ср.	скел.	$-(\text{CH}_2)_4-$
1102	с.	N	$\text{C-O}-(\text{CH}_2\text{-O-})$
1187	с.	N	$\text{C-O}-(\text{CH}_2\text{-O-});$ $(-\text{C}(\text{O})-\text{O})$
1272	оч. с.	N	$\text{C-O}-(\text{CH}_2\text{O-})$
1398	ср.	Δ	$\text{CH}(-\text{CH}_3)$
1475	сл.	Δ	$\text{C-CH}_3; -\text{CH}_2-$
1605	ср.	ν	$\text{OC}(-\text{Ar-})$
1716	оч. с.	ν	$\text{C=O}(-\text{O-O}(\text{O})-\text{Ar-})$
2859	сл.	ν	$-\text{CH}_2-; -\text{CH}_3$
2896	сл.	ν	$-\text{CH}_2-; -\text{CH}_3$
2963	сл.	ν	$-\text{CH}_3$
3059	сл.	ν	$-\text{Ar-}$
3415	ср.	ν	$-\text{OH}$

^{*)} идентификация полос поглощения выполнена по ИК-спектру одного из полибутилентерефталатов.

^{**)} сокращения: сл. - слабая полоса колебания; ср. - средняя; оч. с. - очень сильная; ν - валентные колебания; δ - деформационные колебания; внепл. - внеплоскостные колебания; втор. - вторичные колебания; сопр. - колебания сопряженных связей; пл. - плоскостные колебания; скелет. - скелетные колебания; Ar - ароматическое кольцо.

Химическое строение ПБТ подтверждено исследованием инфракрас-

ных спектров поглощения. Наблюдаемые на ИК-спектре ПБТ полосы поглощения, позволили идентифицировать следующие структурные фрагменты полимера: сильная полоса поглощения при 2978 см^{-1} связана с валентными колебаниями С-Н в $(-\text{CH}_2-)_4$. Существование этой группировки в полимере подтверждается деформационными колебаниями скелета $(-\text{CH}_2-)_4$, проявляющимися на спектрах интенсивной полосой при 729 см^{-1} .

Ароматика в ПБТ отображается на спектрах большим количеством пиков. Так небольшой по интенсивности пик при 350 см^{-1} , может быть связан с валентными колебаниями С-Н в ароматическом кольце. Наблюдаемые на спектрах два пика при 1582 см^{-1} (сл.) и 1505 см^{-1} (с.) обусловлены валентными колебаниями $-\text{C}=\text{C}-$ группы. Проявление плоскостных деформационных колебаний бензольного кольца на ИК-спектрах зависят от характера замещения [239].

В настоящей работе плоскостные деформационные колебания бензольного кольца не подвергались анализу, из-за того, что они представляют собой слабоинтенсивные полосы поглощения, замаскированные другими полосами поглощения, такими сильными по интенсивности, как валентные колебания С=О-группы. Тем не менее можно отметить два пика при 873 см^{-1} и 810 см^{-1} , обусловленные внеплоскостными деформационными колебаниями С-Н групп бензольного кольца 1,4-дизамещения.

Сильным по интенсивности полосам соответствует сложноэфирная группировка. Интенсивный пик при 1719 см^{-1} обусловлен наличием карбонильной группы С=О. Известно [239], что эфирным группировкам на ИК-спектрах соответствуют два валентных пика поглощения: $-\text{C}=\text{O}$; $\text{C}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$ и $\text{O}=\text{C}-\text{C}$ соответственно.

Колебания первой группировки на ИК-спектрах полибутилентерефталата выражены интенсивной полосой поглощения при 1272 см^{-1} , а колебаниям второй группировки соответствует сильный пик при 1109 см^{-1} . К отнесению небольших по интенсивности пиков при 3550 см^{-1} и 3415 см^{-1} надо под-

ходить более осторожно, возможно, что они связаны с валентными колебаниями –ОН - групп в карбоксильных группах.

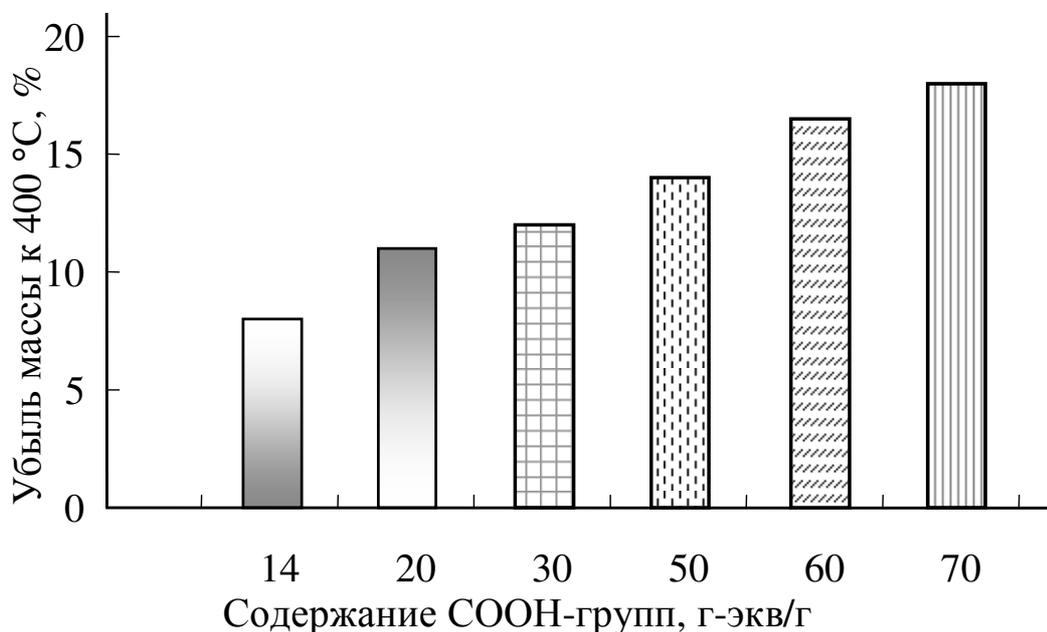


Рис. 2.4. Зависимость термостойкости полибутилтерeftалатов от содержания карбоксильных групп

Эти результаты удовлетворительно согласуются с данными по содержанию концевых карбоксильных групп, представленными в табл. 2.5. Здесь для полибутилтерeftалата, синтезированного в присутствии тройной смеси стабилизаторов, взятых в определенных соотношениях, наблюдается минимальное количество карбоксильных групп.

Из таблицы 2.5 следует, что наименее эффективным стабилизатором является сложный эфир на основе 4-окси-3,5-дитретбутилфенилпропионовой кислоты и пентаэритрита - Ирганокс-1010. В свою очередь гипофосфит натрия показал высокие стабилизирующие свойства. Максимальную эффективность показали тройные системы, включающие в свой состав Ирганокс-1010, Иргифос и гипофосфит натрия (системы 8 и 9 табл. 2.5).

**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 и скорости нагрева 5°С в минуту) (рис. 2.4). Как видно из рисунка, чем больше концевых карбоксильных групп, тем ниже термостойкость ПБТ. Объяснение найденной зависимости может быть связано с катализатором деструктивных процессов при повышенных температурах. Поэтому, возникает необходимость снижения количество концевых карбоксильных групп с использованием различных способов и приемов в процессе получения ПБТ.

Глава 3. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ТВЕРДОФАЗНОЙ ПОЛИ-КОНДЕНСАЦИИ ПОЛИБУТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

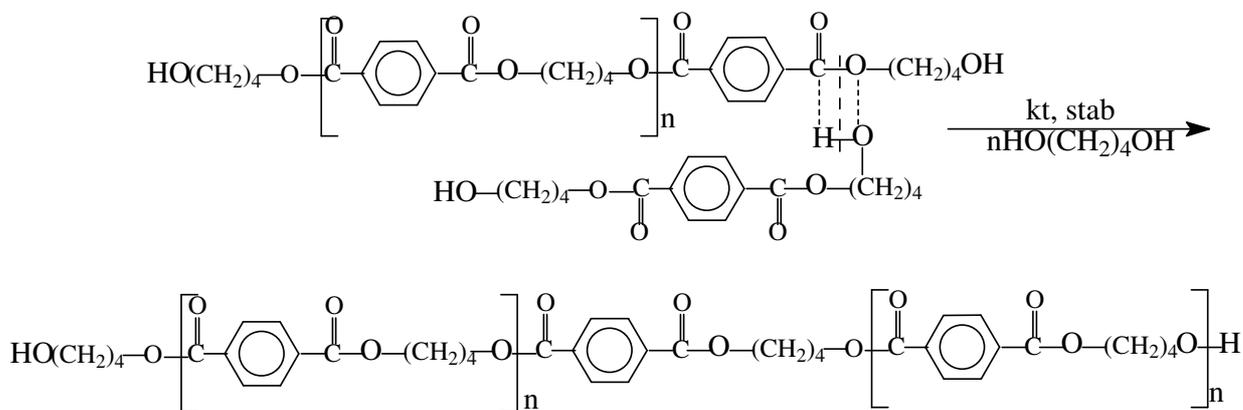
Проведенные нами исследования показали, что свойства ПБТ, при прочих равных условиях, в значительной степени зависят от количества карбоксильных групп в полимере, которые одновременно можно отнести к дефектным структурам. Следовательно, без заметного уменьшения карбоксильных групп в ПБТ невозможно получить полимер с высокими значениями молекулярных масс и физико-механических характеристик. Влияние концевых карбоксильных групп на термическую устойчивость ПБТ связано также с каталитическим действием кислот в присутствии воды, количество которой зависит от термической предистории полимера.

Существуют различные подходы, позволяющие понизить концентрацию концевых карбоксильных групп и увеличить молекулярную массу ПБТ. Одним из них является твердофазная поликонденсация (ТФП) ПБТ [240].

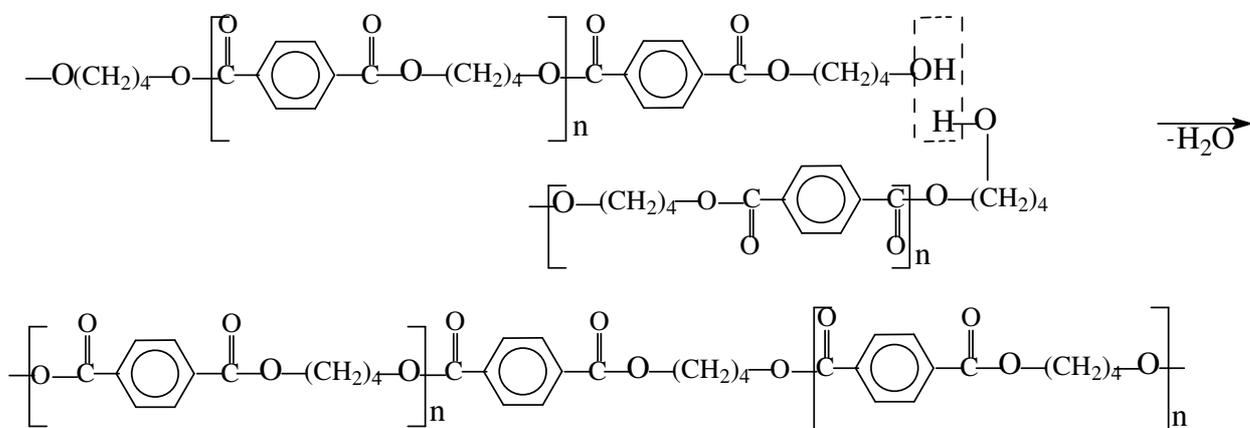
При данном подходе, реакцию твердофазной поликонденсации осуществляют при температуре ниже температуры плавления полимера [36, 38]. Для получения ПБТ твердофазной поликонденсации подвергают уже синтезированный полимер. Причем, как и при синтезе исходного ПБТ в расплаве, перед твердофазной поликонденсацией в него вводят комплексные стабилизаторы. Это понижает вероятность деструктивных процессов и повышает эффективность твердофазной поликонденсации.

Метод ТФП заключается в том, что синтезированный и тщательно высушенный форполимер ПБТ подвергают нагреву в инертной среде (азот, аргон) или под вакуумом. Низкомолекулярные продукты прямой реакции отгоняются в ходе реакции. 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 бу-

тандиольный фрагмент с выделением бутандиола. Нельзя исключить и обычную реакцию этерификации между карбоксильными (образующимися также при гидролизе концевых солжных эфирных групп) и гидроксильными группами двух макромолекул с образованием сложноэфирной связи и выделением бутандиола.



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



Как и при других способах проведения процесса поликонденсации, при твердофазной поликонденсации олигомеров и полимеров, молекулярная масса полимера определяется глубиной протекания процесса, т.е. молекулярная масса увеличивается с ростом глубины процесса. В свою очередь глубина протекания реакции является функцией ряда факторов и прежде всего температуры и остаточного давления (если реакция осуществляется в вакууме).

Как ранее было отмечено, большое значение имеет не только само значение температуры реакции, но и ее соотношение с температурой плавления полимера. Твердофазную поликонденсацию ПБТ осуществляли при температурах ниже его температуры плавления на 15-30°C, т.е. при температурах 180-210 °C. Такие температурные условия обеспечивали достаточную подвижность макроцепей, т.е. скорость теплового движения молекул реагентов становятся достаточными для сближения реакционных групп, что является необходимым для начала химической реакции. При указанных температурах уменьшается вероятность деструктивных процессов и прежде всего пиролиза и алкоголиза. В то же время дальнейшее понижение температуры приводит к практической остановке твердофазной поликонденсации [41, 73].

Исходя из вышесказанного, решались задачи подбора оптимальных условий проведения твердофазного синтеза, позволяющих достичь максимальной степени полимеризации, а, следовательно, и улучшения свойств ПБТ. В таблице 3.1 указаны основные параметры твердофазной поликонденсации (ТФП) и характеристические вязкости ПБТ.

В табл. 3.1 приведены оптимальные значения температуры и времени твердофазной поликонденсации. Из этой таблицы также видна слабо выраженная положительная динамика возрастания характеристической вязкости. Оптимальные значения температуры располагаются в интервале 200-210 °C, время поликонденсации составляет 6-12 часов. В иных условиях заметна роль побочных процессов, что сопровождается уменьшением молекулярной массы ПБТ при более высокой температуре твердофазной поликонденсации. В то же время четко видна роль твердофазной поликонденсации.

Таблица 3.1

**Зависимость от температуры и времени твердофазной
поликонденсации характеристической вязкости ПБТ**

№ п/п	Поли- мер	Стабилизатор	Катализа- тор	Вязкость, η , дл/г до ТФП	Условия ТФП		Вязкость η , дл/г после ТФП
					T, °C	Время, ч.	
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
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- 0,3 NaH_2PO_2 - 0,05	BN	0,95	200	6	1,3
						16	1,32
						20	1,15

Из таблицы 3.1(1) следует, что у промышленного образца практически не наблюдается 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 гидролиза полимера.

По-видимому, на процесс твердофазной поликонденсации оказывает влияние и природа модификатора. Можно полагать, что добавки-модификаторы способствуют протеканию реакций роста макроцепи путем установления ими связей с макромолекулами. Подтверждает это значительный по сравнению с промышленным полимером рост вязкости образцов ПБТ, синтезированных твердофазной поликонденсацией. ПБТ, синтезированные с добавлением в качестве модификатора оксида титана, не дали положительных результатов.

Анализ полученных результатов показывает, что химическое строение модифицирующей добавки (борный ангидрид, двуокись титана, нитрид бора) играет большую роль в проведении реакции твердофазной поликонденсации.

Как видно из табл. 3.2-3.9 синтезированные нами методом твердофазной поликонденсации полимеры имеют вязкости, превышающие в 1,5-2 раза значения вязкости полимеров, полученных поликонденсацией в расплаве. В то же время, не содержащие борного ангидрида промышленные образцы (В-005, В-1000), после твердофазной поликонденсации не показывают значительного роста молекулярной массы. В табл. 3.2 – 3.9 приведены также не только удельные вязкости, но и установленные значения характеристической вязкости.

Таблица 3.2

**Зависимость вязкости раствора ПБТ от условий проведения
твердофазной поликонденсации**

Вязкость, дл/г ^{*)}	Температура, °С			
	200			
	Время, ч			
	0	6	16	20
$\eta_{уд}$	1,08	1,35	1,65	1,13
$[\eta]$	0,94	1,31	1,33	1,11

^{*)}-вязкость измерена в дихлоруксусной кислоте, при 25 °С.

Таблица 3.3

**Влияние условий твердофазной поликонденсации
на вязкость раствора ПБТ**

Вязкость, дл/г ^{*)}	Температура, °С						
	0	200			210		
	Время, ч						
	0	6	16	20	4	8	12
$\eta_{уд}$	0,72	0,77	1,30	1,32	0,87	1,08	1,01
$[\eta]$	0,68	0,75	1,27	1,30	0,83	1,02	0,96

^{*)}-вязкость измерена в дихлоруксусной кислоте, при 25 °С.

Таблица 3.4

**Влияние условий твердофазной поликонденсации
на вязкость раствора ПБТ**

Вязкость, дл/г ^{*)}	Температура, °С											
	0	140			200				210			
	Время, ч											
	0	6	12	18	4	6	8	16	4	8	12	16
$\eta_{уд}$	0,73	0,78	0,78	0,77	1,05	1,17	1,17	1,21	1,21	1,42	1,48	1,48
$[\eta]$	0,70	0,73	0,75	0,75	1,02	1,14	1,16	1,18	1,13	1,38	1,54	1,51

^{*)}-вязкость измерена в дихлоруксусной кислоте, при 25 °С.

Таблица 3.5

**Влияние условий твердофазной поликонденсации
на вязкость раствора ПБТ**

Вязкость, дл/г ^{*)}	Температура, °С									
	0	200			210			180	200	210
	Время, ч									
	0	4	8	12	4	8	12	6	6	6
[η]	0,81	0,92	1,06	1,26	1,18	1,33	1,50	0,93	1,10	1,27

*)-вязкость измерена в дихлоруксусной кислоте, при 25 °С.

**) -вязкость измерена в смеси фенола и тетрахлоэтана при 30 °С.

Таблица 3.6

**Влияние условий твердофазной поликонденсации
на вязкость раствора ПБТ**

Вязкость, дл/г ^{*)}	Температура, °С							
	0	200			210			
	Время, ч							
	0	4	7	10	2	4	6	8
η _{уд}	0,95	1,34	1,44	1,69	1,35	1,78	1,96	2,10
[η]	0,91	1,27	1,39	1,65	1,31	1,70	1,91	2,02

*)-вязкость измерена в дихлоруксусной кислоте, при 25 °С.

Таблица 3.7

**Влияние условий твердофазной поликонденсации
на вязкость раствора ПБТ**

Вязкость ^{*)} , дл/г	Температура, °С				
	200				
	Время, ч				
	0	2	4	6	11
η _{уд}	0,40	0,51	0,56	0,63	0,60
[η]	0,40	0,50	0,53	0,60	0,58

*)-вязкость измерена в дихлоруксусной кислоте, при 25 °С.

**Влияние условий твердофазной поликонденсации
на вязкость раствора ПБТ**

Вязкость, дл/г [*]	Температура, °С			
	210			
	Время, ч			
	0	4	8	12
$\eta_{уд}$	1,09	1,23	1,28	1,16
$[\eta]$	1,01	1,19	1,23	1,14

^{*}) -вязкость измерена в дихлоруксусной кислоте, при 25 °С.

**Влияние условий твердофазной поликонденсации
на вязкость раствора ПБТ**

Вязкость, дл/г [*]	Температура, °С			
	200			
	Время, ч			
	0	4	6	12
$\eta_{уд}$	1,07	1,14	1,17	1,30
$[\eta]$	1,03	1,05	1,16	1,28

^{*}) вязкость измерена в дихлоруксусной кислоте, при 25 °С.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что в продуктах поликонденсации содержится некоторое количество олигомерной фракции с функциональными группами, которые в условиях твердофазной поликонденсации могут вступать в реакцию с концевыми группами, препятствуя реакции поликонденсации приводящую к удлинению цепи макромолекул.

Из таблиц видно, что при температуре 200-210 °С, с увеличением времени твердофазной поликонденсации до 8-12 часов, наблюдается сначала увеличение вязкости, но затем начинается падение. Из этого можно сделать вывод, что время 8 часов и температура 210 °С - оптимальные условия про-

ведения твердофазной поликонденсации.

В табл. 3.1-3.8 более наглядно показаны изменения характеристической вязкости в процессе твердофазной поликонденсации.

На рис. 3.4 заметен пропорциональный рост характеристической вязкости при температурах (твердофазной поликонденсации) 180 - 210 °С. При этом повышение температуры сопровождается ростом скорости поликонденсации, подтверждающееся повышением характеристической вязкости. Дальнейший рост температуры твердофазной поликонденсации до 220 °С вызывает частичное слипание гранул ПБТ. Из этих данных следует, что наиболее оптимальными температурами осуществления твердофазной поликонденсации является интервал 190 - 210 °С. При этом наиболее предпочтительным следует признать интервал температур 200-210 °С. Однако, нужно отметить, что на достижение лучших свойств ПБТ влияет как температура твердофазной поликонденсации, так и природа катализатора. Замена тетрабутоксититана на борный ангидрид или использование их смеси в качестве катализаторов приводит к существенному сокращению времени поликонденсации.

Как видно из рис. 3.1-3.3 и 3.5-3.7, изменения характеристической вязкости в зависимости от таких параметров как температура, время синтеза, величина вязкости исходного преполимера, подтверждают различный рост вязкости (молекулярной массы). Минимальное повышение характеристической вязкости, наблюдаемое на рис. 3.8, относится к твердофазной поликонденсации в присутствии тетрабутоксититана.

При обсуждении механизма действия борного ангидрида, следует учесть взаимодействие борного ангидрида с концевой гидроксильной или карбоксильной группами, с образованием соответствующих эфиров, а затем диэфира. Далее такой эфир может элиминировать борный ангидрид с образованием более стабильной связи. В росте степени полимеризации ПБТ положительную роль может играть и увеличение степени кристалличности, приводящее к увеличению свободного объема, а значит и тепловой подвижности концевых групп.

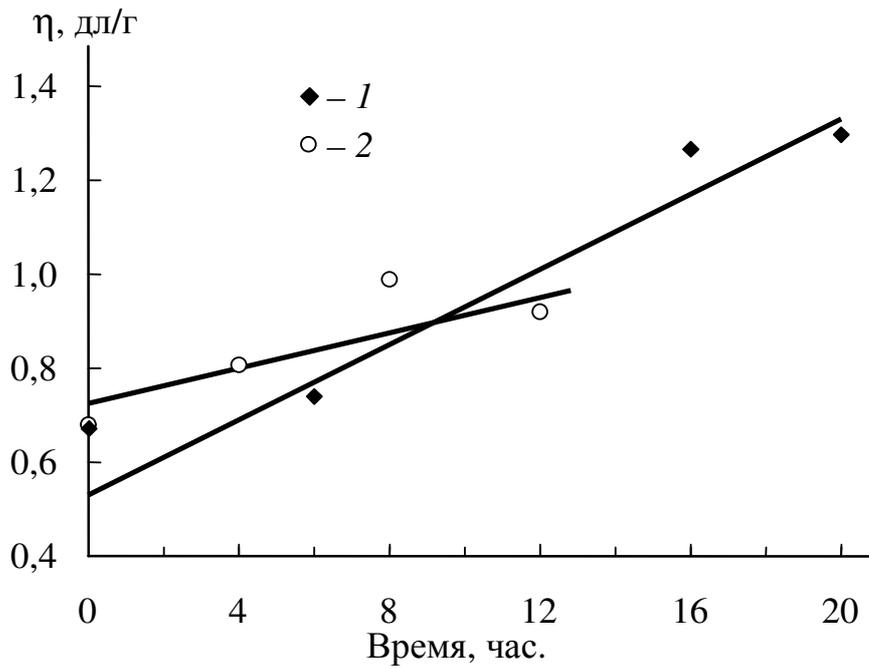


Рис. 3.1. Влияние времени проведения твердофазной поликонденсации на характеристическую вязкость раствора ПБТ: при 200 °С (1) и 210 °С (2)

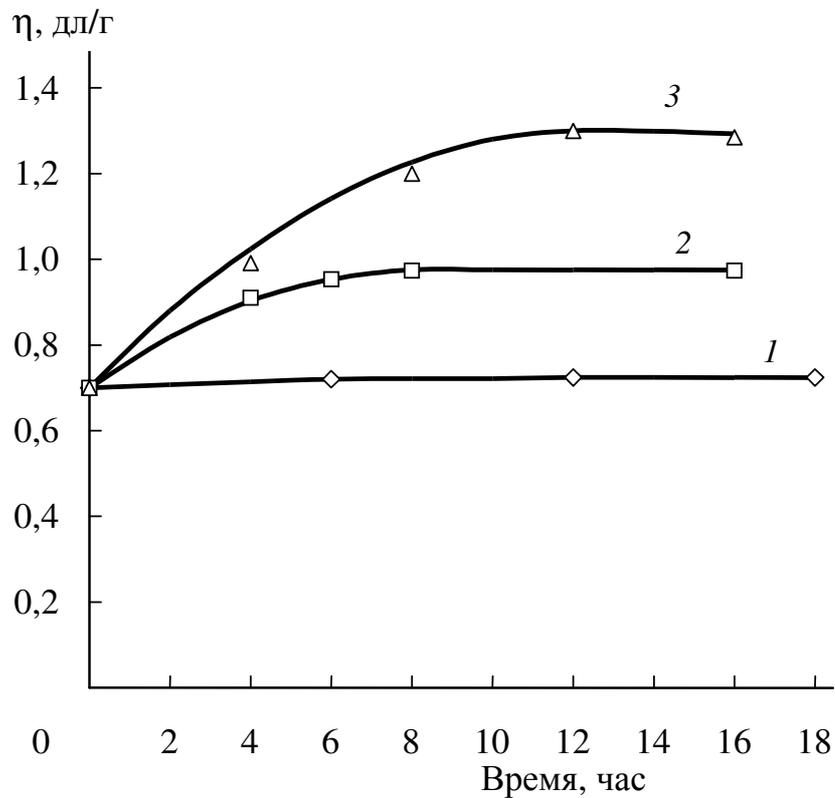


Рис. 3.2. Влияние времени проведения твердофазной поликонденсации на характеристическую вязкость раствора ПБТ: при 140 °С (1); 200 °С (2); 210 °С (3)

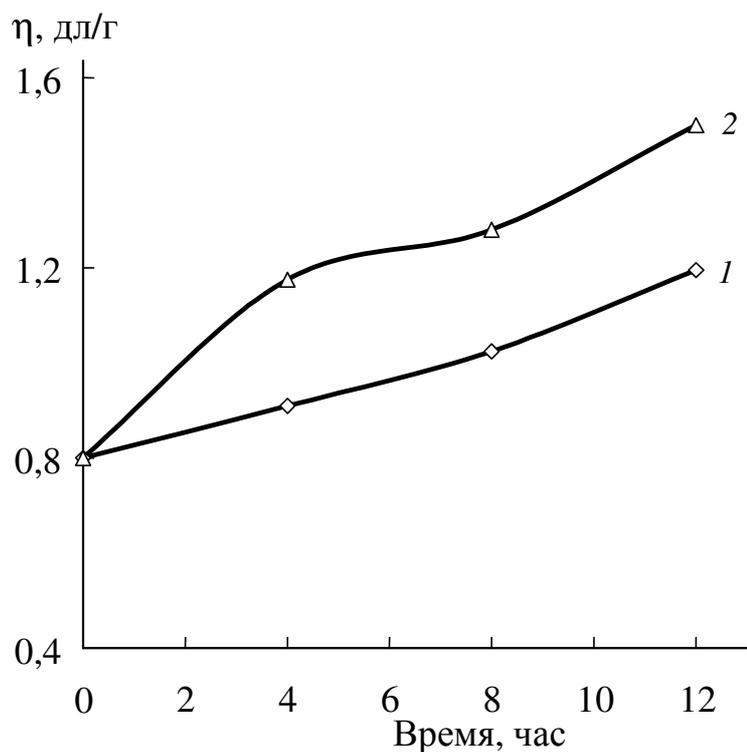


Рис. 3.3. Влияние времени проведения твердофазной поликонденсации на характеристическую вязкость раствора ПБТ: при 200 °С (1) и 210 °С (2)

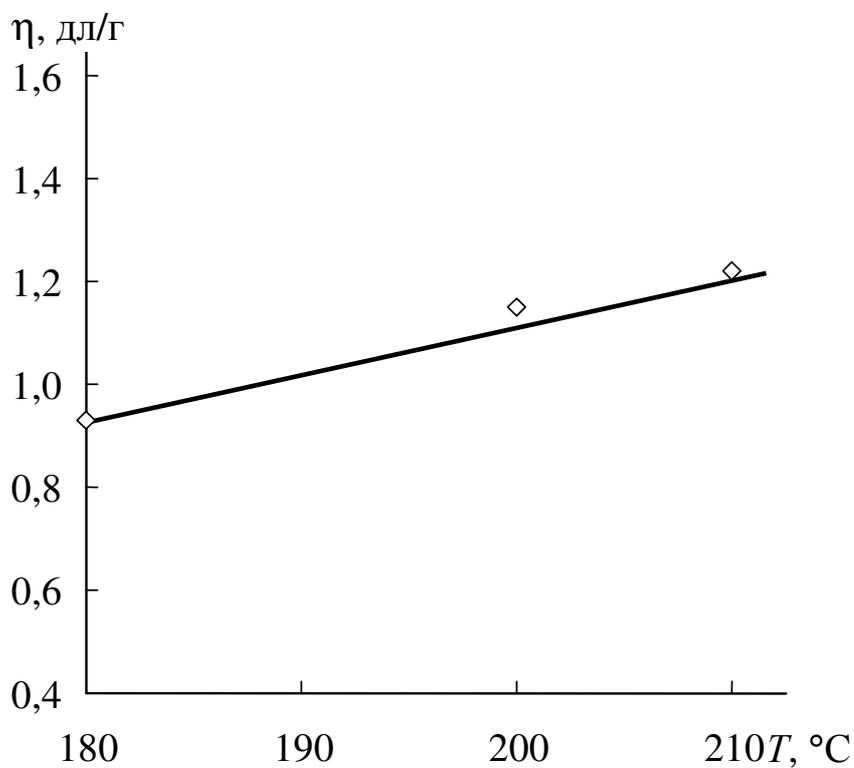


Рис. 3.4. Зависимость характеристической вязкости раствора ПБТ от температуры: ◆ – время проведения твердофазной поликонденсации 6 ч.

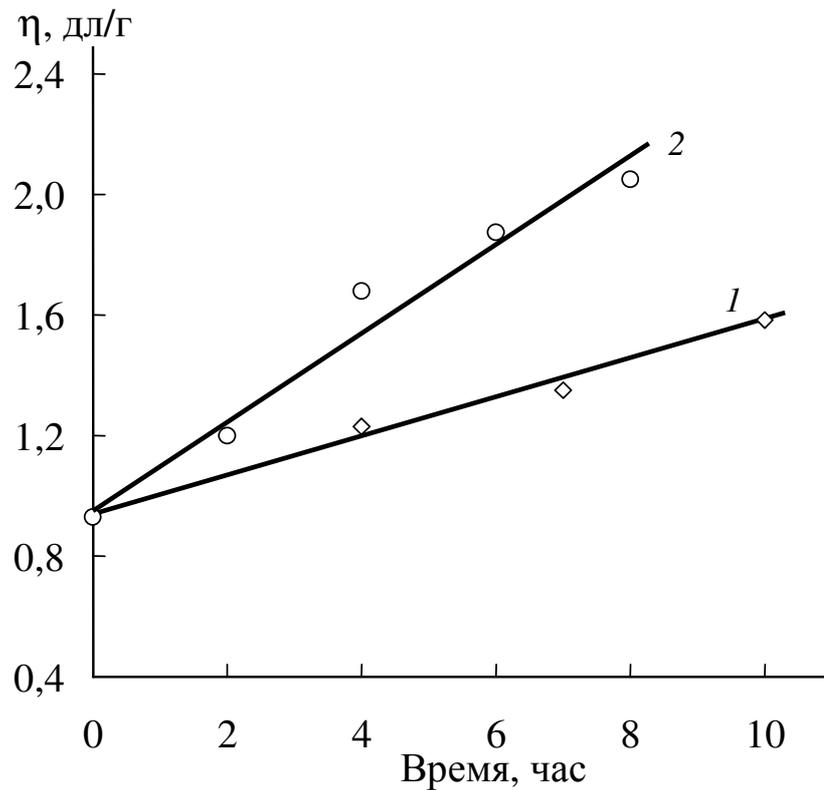


Рис. 3.5. Влияние времени проведения твердофазной поликонденсации на характеристическую вязкость раствора ПБТ: при 200 °С (1) и 210 °С (2)

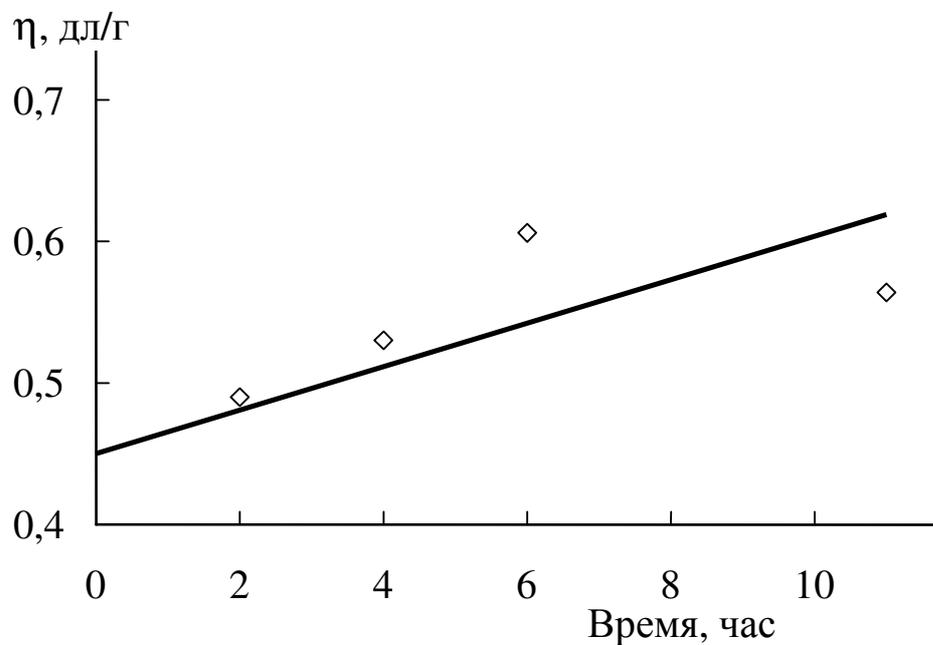


Рис. 3.6. Влияние времени проведения твердофазной поликонденсации на характеристическую вязкость раствора ПБТ: точки – при 200 °С.

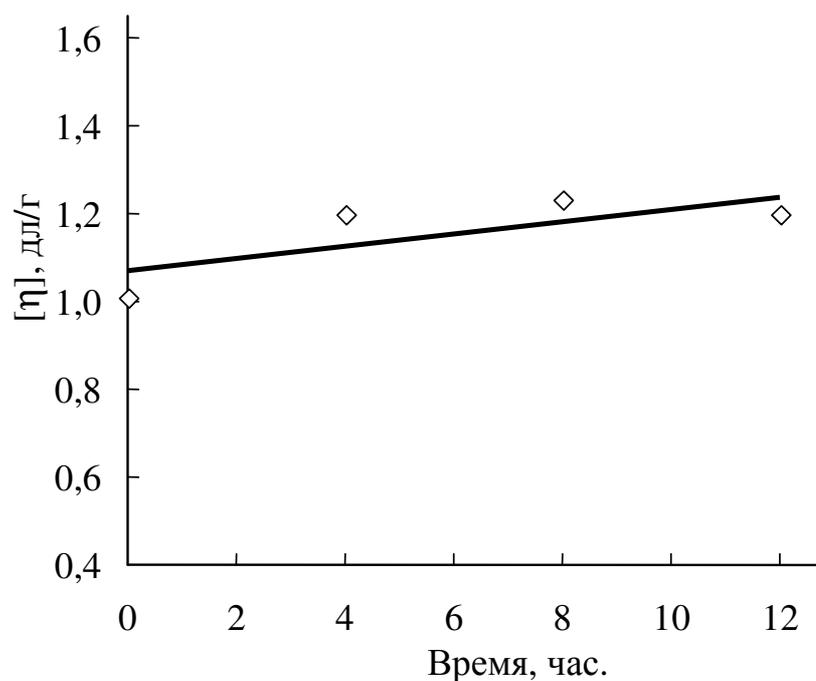


Рис. 3.7. Влияние времени проведения твердофазной поликонденсации на характеристическую вязкость раствора ПБТ: точки – при 210 °С.

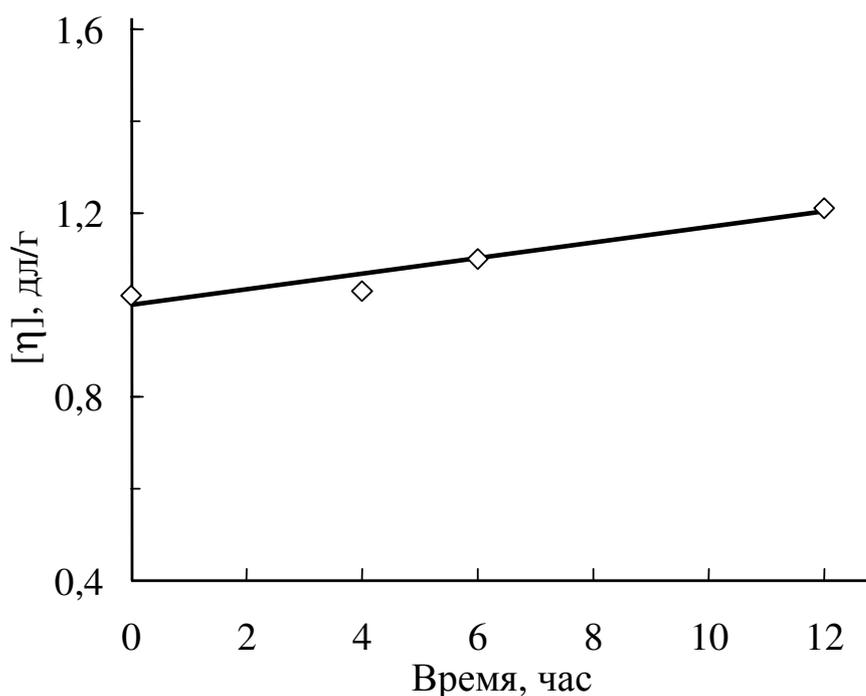


Рис. 3.8. Влияние времени проведения твердофазной поликонденсации на характеристическую вязкость раствора ПБТ: точки – при 200 °С.

Действие, оказываемое борным ангидридом на процесс твердофазной поликонденсации является сложным, требует специального изучения и является предметом наших последующих исследований.

Глава 4. ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ПОЛИБУТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

Как известно, большинство полимеров и материалов на их основе нуждаются в стабилизации, т.к. они подвергаются различным видам деструкции. Это обусловлено тем, что эксплуатация большинства изделий из полимерных материалов осуществляется на свету и в контакте с кислородом воздуха, а также при умеренных и повышенных температурах. Кроме того полимеры подвергаются деструктивным процессам уже в процессе их получения, особенно если процесс поликонденсации проводят при повышенных температурах в растворе и расплаве. Деструктивные процессы происходят и в процессе переработки полимеров. В этом плане ПБТ и композиты на его основе не являются исключением. В связи с этим в работе проведены исследования по поиску эффективных антиоксидантов, а также смесевых их комбинаций, которые оказались бы эффективными в процессе синтеза ПБТ и при переработке в изделия.

4.1. Влияние природы стабилизаторов на термоокислительную стабильность полибутилентерефталата

Как было показано выше (табл. 2.5), синтезированные ПБТ содержали заметное количество карбоксильных групп – одной из разновидностей дефектных структур, величина которых колебалась от 18 до 70×10^{-6} г-экв/г. Это указывает на то, что при поликонденсации в расплаве протекает ряд побочных реакций. Такими являются реакция гидролиза и термоокислительная деструкция, связанная с присутствием остаточного кислорода в реакторе. Гидролитические процессы в условиях повышенных температур осложняют получение высокомолекулярного ПБТ за счет влияния их на активность катализаторов и стабилизаторов.

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

Для предварительной оценки термоокислительной устойчивости синтезированных ПБТ, в работе использован метод определения показателя текучести расплава (ПТР) при различных температурах. В табл. 4.1 приведены результаты исследований термоокислительной стабильности расплавов ПБТ, синтезированных в присутствии различных стабилизаторов и систем на их основе. Определение ПТР полимеров осуществляли при 250 °С, давлении поршня 2,16 кГ/мм² и диаметре капилляра 2 мм.

Анализ результатов, приведенных в таблице, показывает, что из использованных стабилизаторов наименее эффективным оказался сложный эфир на основе 4-окси-3,5-дитребутил-фенилпропионовой кислоты и пентаэритрита - Ирганокс-1010. Более высокие стабилизирующие свойства показали тринилфенилфосфит (Иргафос) и гидрофосфит натрия. Причем еще более эффективными оказались их смеси. Максимальная эффективность наблюдалась для тройных систем. На рис. 4.1 представлена зависимость ПТР от концентрации НООС-групп при равном времени выдержки расплава ПБТ в камере ИИРТ.

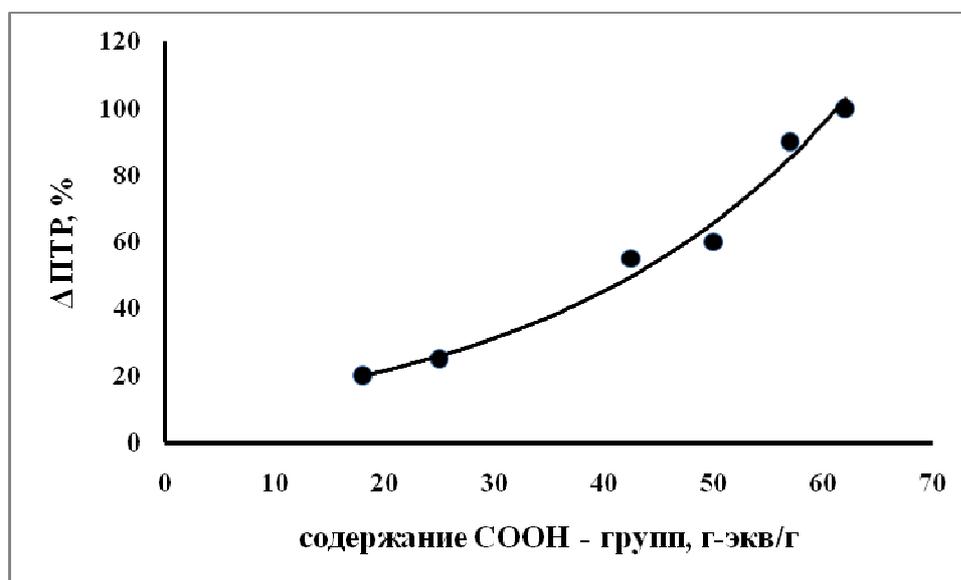


Рис. 4.1. Зависимость ΔПТР от содержания карбоксильных групп в ПБТ, стабилизированных различными стабилизаторами и системами на их основе. ΔПТР –понижение ПТР при выдержки образца в камере 30 мин.

Термостабильность расплавов стабилизированных полибутилентерфталатов

№ 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

*) - время экспозиции в камере прибора 5-минут;

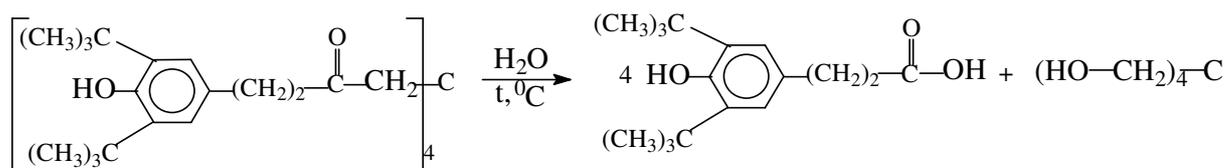
**) - время экспозиции в камере прибора 30-минут;

) - изменение ПТР в %; *) – K_{30/5}-отношение ПТР₃₀ к ПТР₅.

Из исследованных смесей стабилизаторов наибольшую эффективность показали тройные системы, включающие Ирганокс-1010, Иргафос и гипофосфит натрия, что может свидетельствовать о проявлении синергического эффекта.

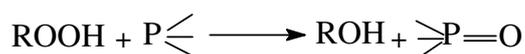
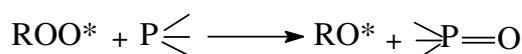
Различный характер кинетических кривых окисления ПБТ в присутствии различных стабилизаторов и систем на их основе (рис. 4.2) указывает на различный механизм их действия.

Можно было ожидать, что Ирганокс-1010, который имеет четыре фенокси группы, будет эффективным стабилизатором ПБТ. Однако полученные результаты дают основание полагать, что в условиях высокотемпературного синтеза полимера создаются условия, нивелирующие этот эффект (рис. 4.2, кривая 1).



В результате гидролиза (алкоголиза) образуются новые вещества, с эффективностью стабилизации значительно меньшей, чем у исходного стабилизатора, или же они могут участвовать или катализировать другие побочные реакции.

Способность эфиров фосфористой кислоты эффективно выполнять функции стабилизаторов может быть связана с подавлением ими как реакций продолжения цепи, так и реакций вырожденного разветвления, превращая активные радикалы в молекулярные продукты или трансформации их в частицы пониженной активности.



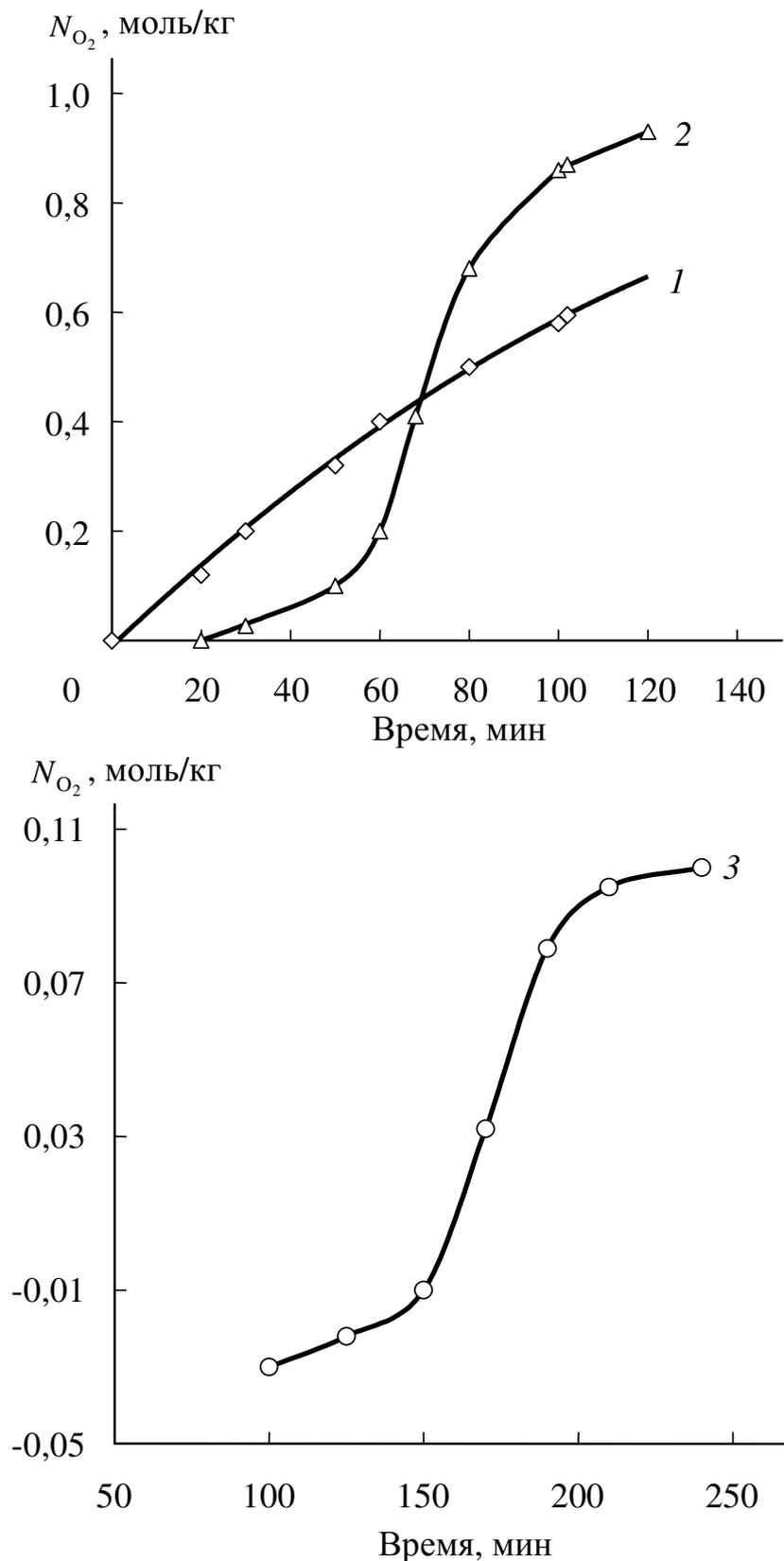
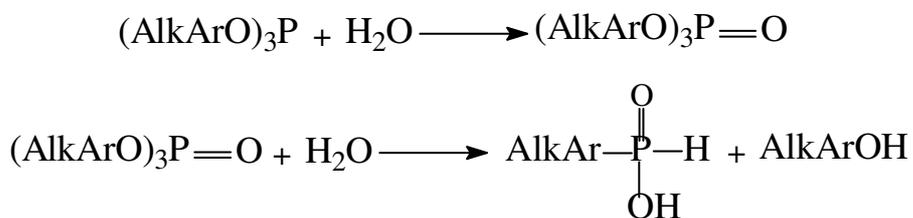


Рис. 4.2. Сорбция кислорода ПБТ, синтезированными в присутствии различных стабилизаторов и смесей на их основе: 1 - Ирганокс-1010 (0,2 %); 2- тринонилфенилфосфит + гипофосфит натрия (0,4/0,05 %); 3-ирганокс-1010 + тринонилфенилфосфит+гипофосфит натрия (0,4/0,1/0,05 %). Температура эксперимента - 250 °С

Эфиры фосфористой кислоты обладают еще одним важным качеством - они могут служить «ловушками» для воды. При этом могут образоваться вещества, которые также обладают свойством антиоксидантов:



Как и эфиры фосфористой кислоты, гипофосфит натрия, участвует в аналогичных реакциях, тормозящих как гидролитические реакции, так и окислительные процессы по свободнорадикальному механизму.

Использование нескольких стабилизаторов, введенных одновременно в реакционную смесь, может дать еще больший эффект. Максимальный синергический эффект наблюдается при определенном их сочетании (табл. 8 и 9, рис. 4.1 и 4.2).

4.2. Термоокислительная деструкция стабилизированного полибутилентерефталата

В данной работе исследования образцов полимеров проводились не только при температурах ниже температуры переработки ПБТ, но и при более высоких температурах, при которых со значительной скоростью происходит разложение полимера.

Термоокислительную деструкцию образцов на основе ПБТ проводили на воздухе в трубчатой пиролитической ячейке. Улавливание летучих продуктов проводили их барботированием в гексан, который охлаждался ледяной баней. Затем, после соответствующей пробоподготовки осуществляли хроматографический и комплексный хромато-масс-спектрометрический анализ.

На рис. 4.3 представлены кинетические кривые выхода некоторых кислородсодержащих продуктов, образование которых происходит в процессе термоокислительной деструкции ПБТ (для сравнения приведен выход газообразных веществ в атмосфере гелия).

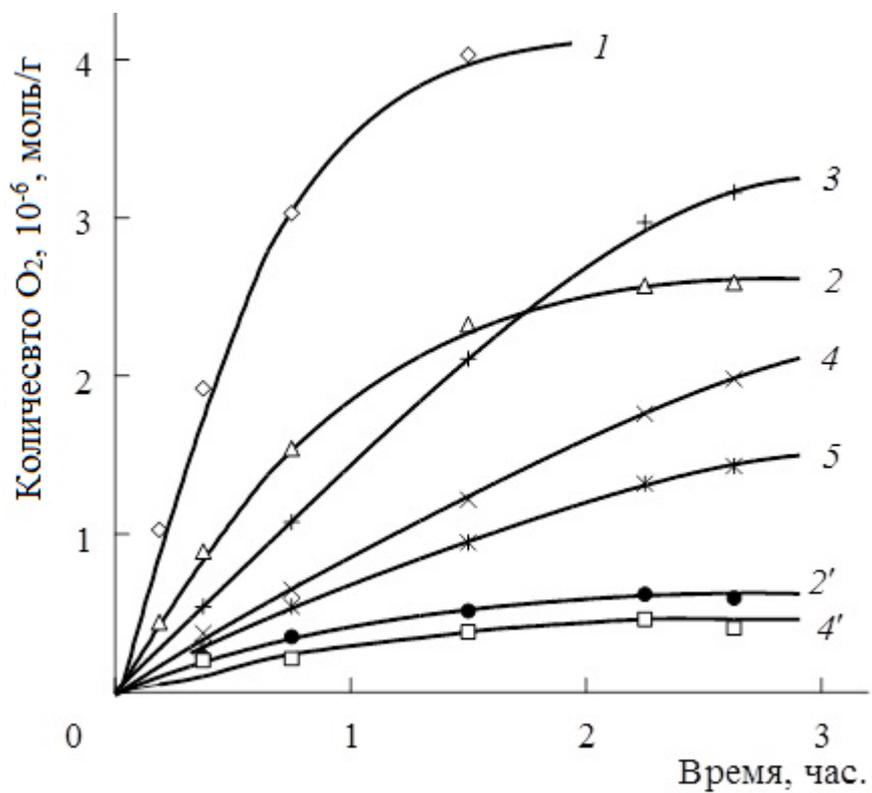


Рис.4.3. Кинетика поглощения кислорода (кривая 1) и выделения газообразных продуктов при термоокислении (кривые 2-5) и термической деструкции ПБТ (кривые 2', 4') в атмосфере гелия. 1 – CO₂; 2, 2' - CO; 3 – CO₂; 4, 4' - H₂O; 5 – CH₂O (270 °C)

Как видно из данных рис. 4.3 при деструкции в атмосфере воздуха, образуется монооксид углерода, которого не было при деструкции ПБТ в инертной среде. Быстрое накопление в полимере карбоксильных групп (рис. 4.4, кривая 1) свидетельствует о заметном повышении скорости деструкции в присутствии кислорода.

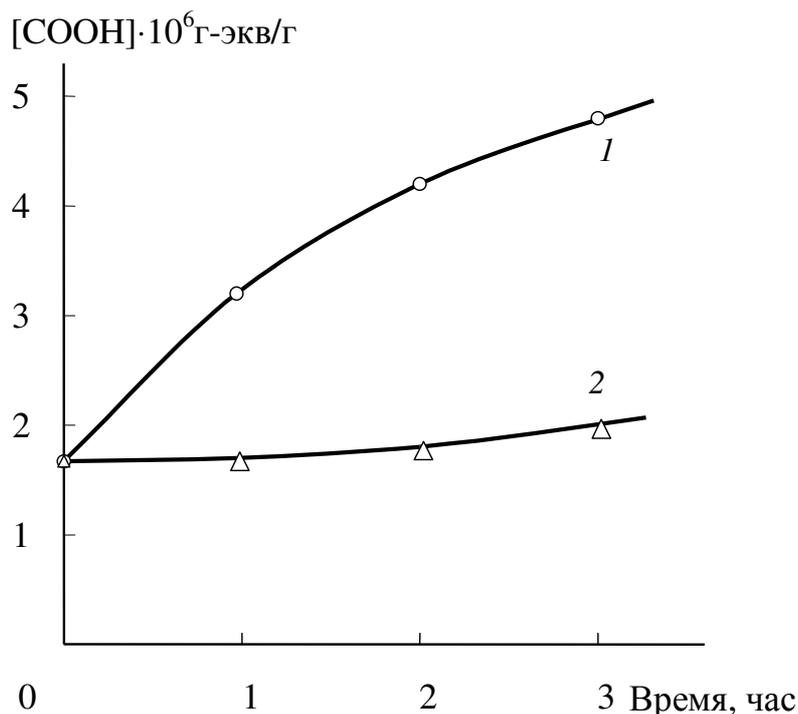


Рис. 4.4. Изменение количества COOH-групп при нагревании ПБТ в окислительной среде и в вакууме (270 °С, 3 часа); 1-в кислороде (P = 40 кПа); 2 – в вакууме

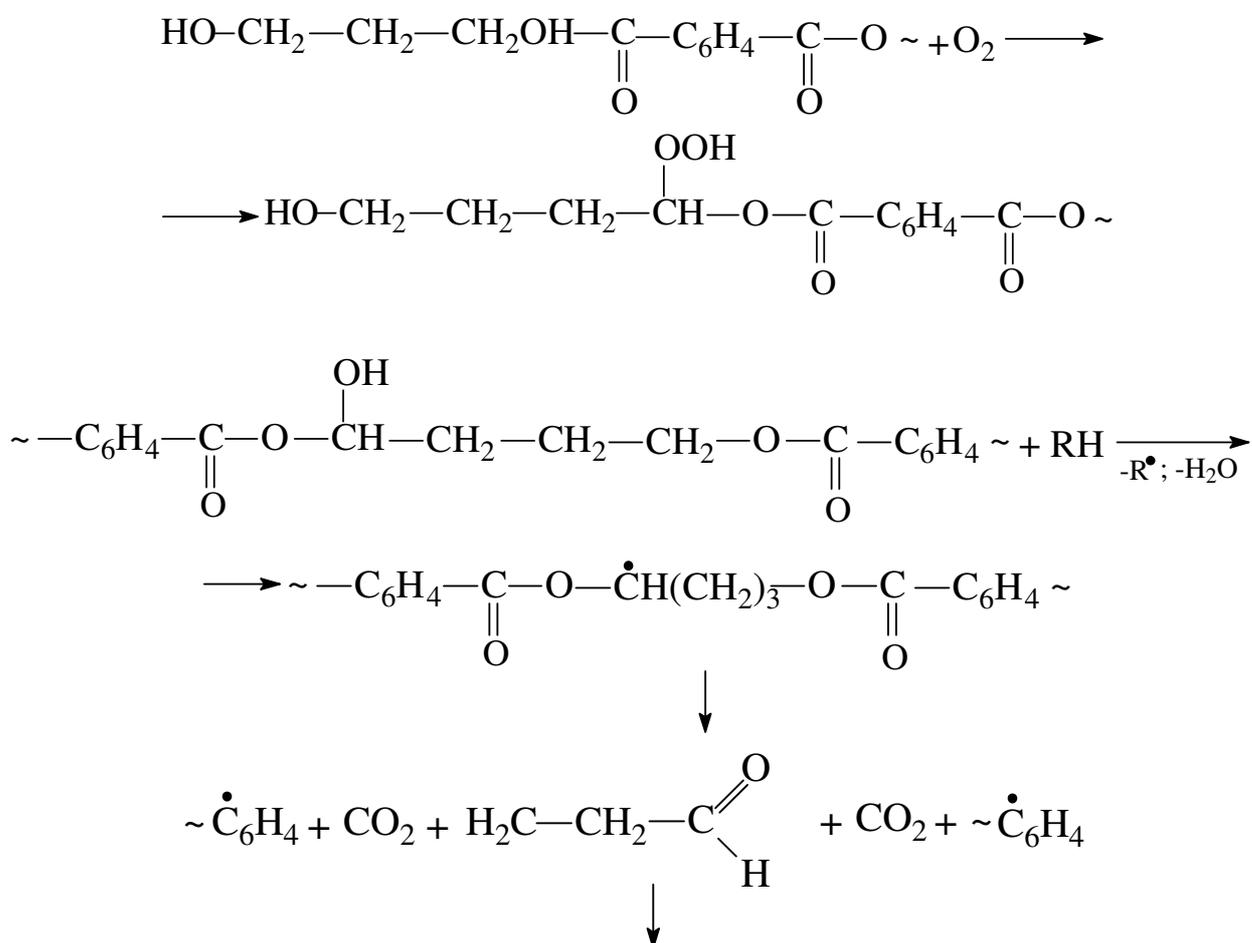
Здесь условие эксперимента было близко по температуре к условиям переработки ПБТ (250-270 °С). Из полученных результатов следует, что в условиях переработки термоокислительные процессы во многом определяют деструкционные процессы в полимерах. Выбор режима переработки, особенно при изготовлении изделий методом литья под давлением или экструзией, нужно делать с учетом приведенных результатов.

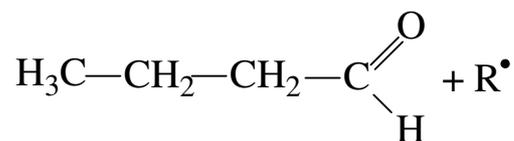
Полученные данные указывают на заметное увеличение выхода воды в

присутствии кислорода, что свидетельствует о том, что термоокислительная деструкция ПБТ, вероятно, проходит через стадию образования гидроперекисей.

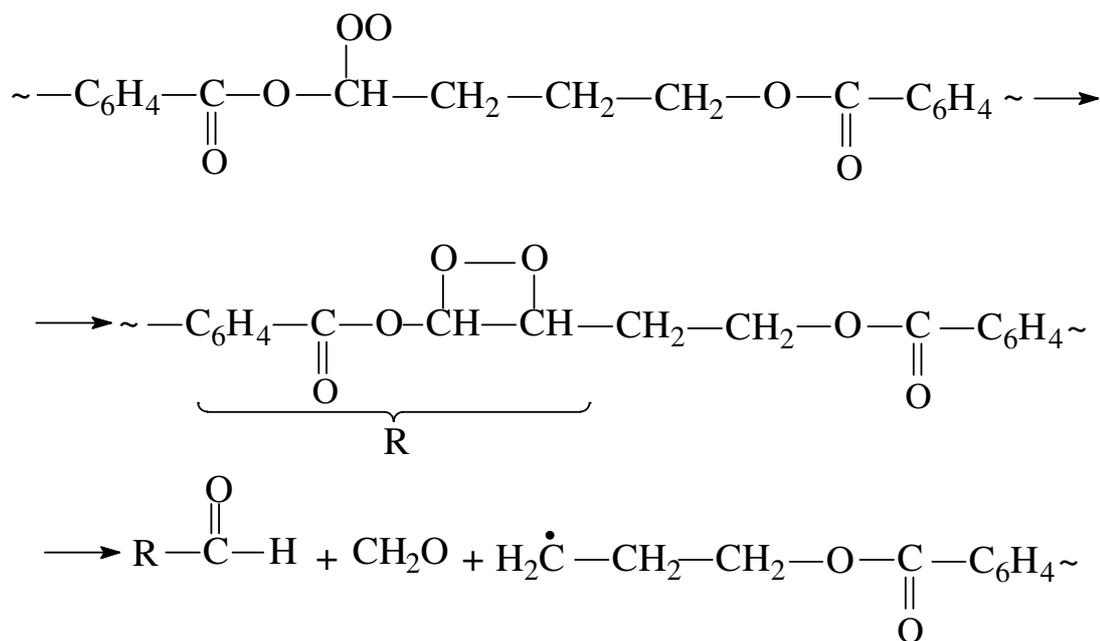
При длительной деструкции ПБТ наблюдается поглощение значительного количества кислорода (рис.4.3, кривая 1). Это означает, что кислород принимает участие не только на стадии инициирования, но и на стадии радикально-цепной реакции. На второй стадии синтеза ПБТ, которая осуществляется при 250°C и остаточном давлении 0,1 мм рт. ст., инициатором процесса деструкции полимера может служить остаточный кислород воздуха, хотя реактор до начала синтеза обычно продувается гелием.

Вероятно, как и в случае синтеза ПЭТ [241-243], инициирование радикально-цепного процесса термоокислительной деструкции ПБТ, начинается в результате взаимодействия кислорода с атомами водорода метиленового фрагмента цепи:

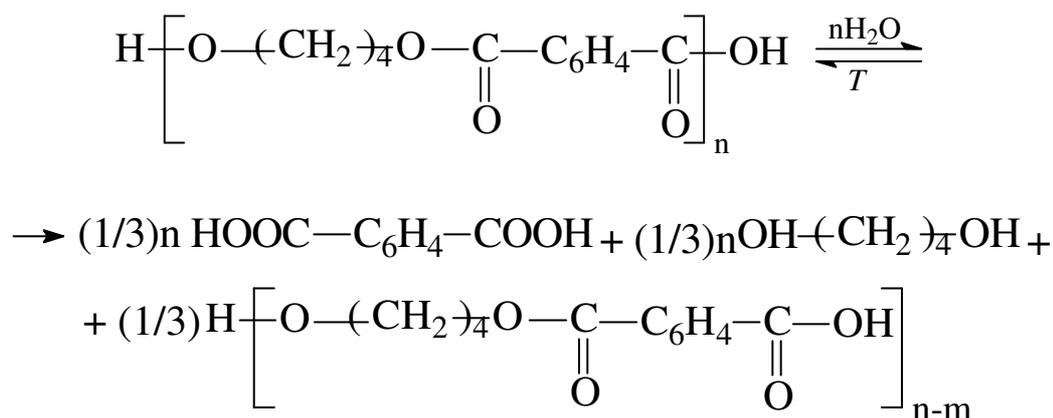




Можно предположить, что образование гидроперекисей может сопровождаться реакцией изомеризации перекисного радикала, который затем распадается по связи $-\text{O}-\text{O}-$, с получением формальдегида [228]:

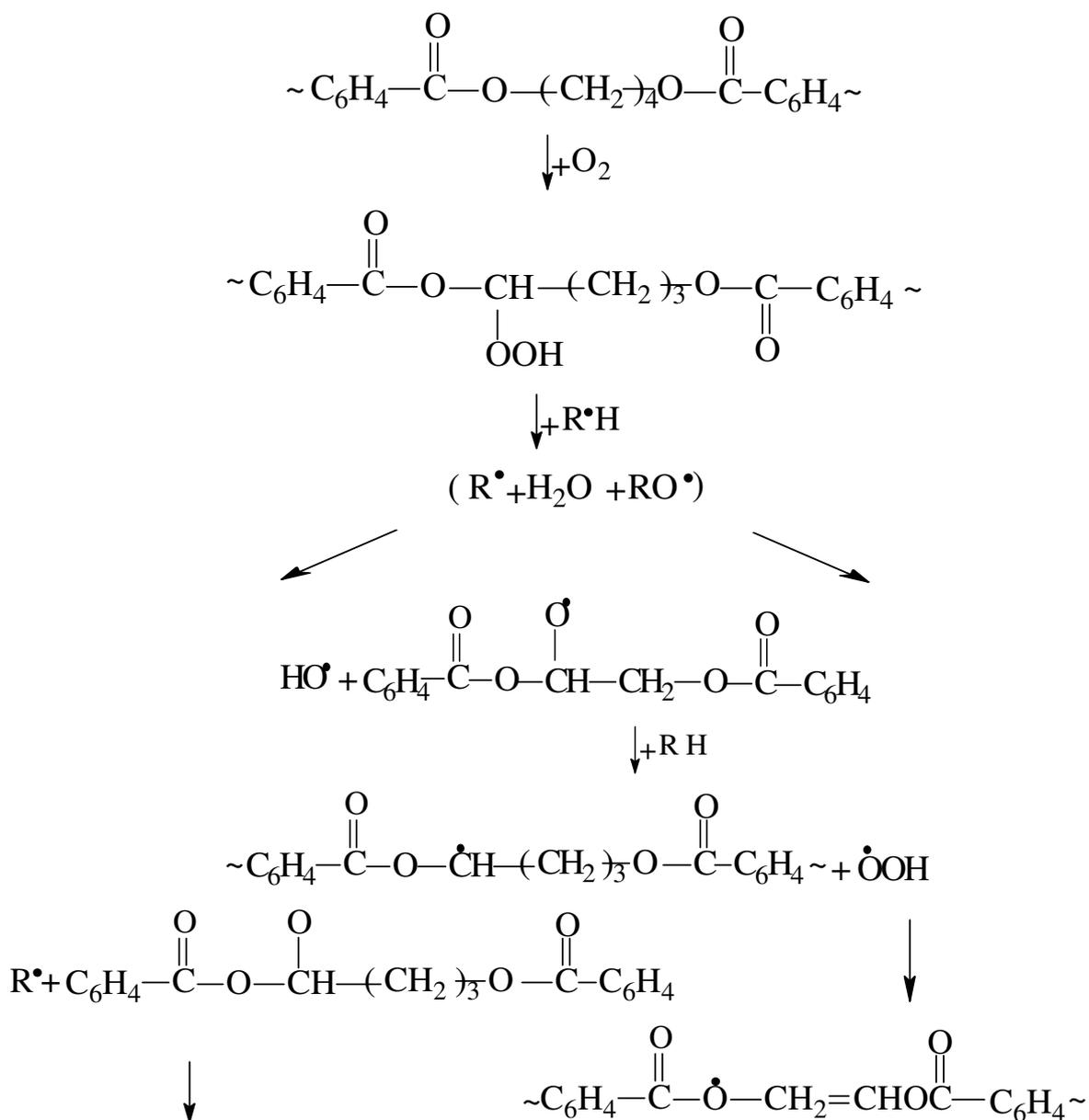


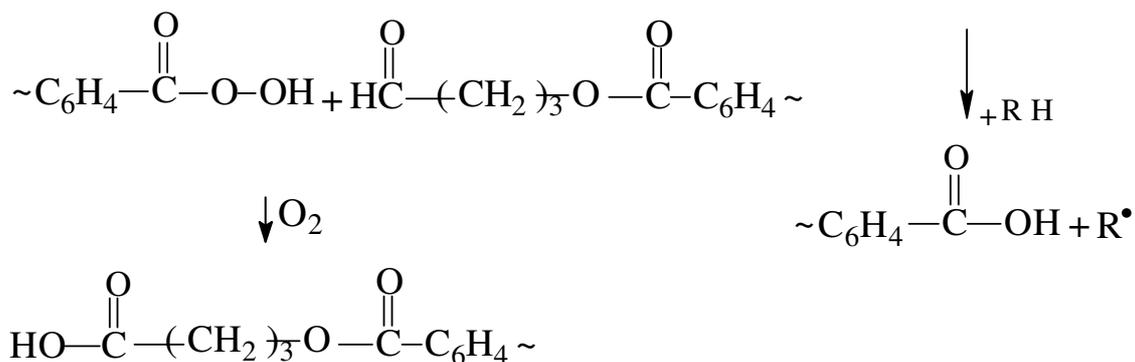
Указанные схемы позволяют объяснить что, процесс термоокислительной деструкции ПБТ сопровождается образованием воды, альдегидов и других продуктов. Образовавшиеся продукты могут вызвать гидролиз сложноэфирных связей, значительно уменьшая молекулярную массу и, как следствие, ухудшая конечные свойства полимера. В процессе термоокислительной деструкции ПБТ механизм процесса усложняется и растет число разнообразных активных центров, из которых затем синтезируются промежуточные и конечные продукты. Наряду с радикально-цепными процессами имеют место и процессы гидролиза, ускоряющиеся кислотными продуктами, образующимися в процессе деструкции:



где $m \geq 1$.

На образование различных кислотных продуктов деструкции может оказать влияние распад гидроперекисей [244, 245].





В процессе термоокислительной деструкции ПБТ, осуществляемой при повышенных температурах, состав продуктов пиролиза и их количество заметно изменяется. В табл. 4.2 приведен состав продуктов термоокислительной деструкции ПБТ, которые образуются при 340 и 520 °С. Согласно данным динамического термогравиметрического анализа, в области этих температур наблюдается интенсивный распад ПБТ.

Приведенные данные показывают, что процесс термоокислительной деструкции ПБТ при 340 °С сопровождается выделением таких основных продуктов как терефталевая кислота, метил-4-(4-пентаноил)бензоат, 3-бутенил-4-формилбензоат, 4-гидроксибутил-4-ацетилбензоат, 1-(4-гидроксибутил)-4-метил-терефталат, 4-бензокарбоксил-4-((3-бутенил-окси)-карбонил)-1-бензенкарбоксиянгидрид. Повышение температуры распада до 520 °С приводит к появлению двух новых соединений – бензальдегида и 1-(3-бутенил)бензола. Одновременно происходит примерно в три раза уменьшение концентрации 4-гидроксибутил-4-ацетил-бензоата и 3-бутенил-4-формилбензоата, а концентрация 1-(4-гидрокси-бутил)-4-метил-терефталата снижается в 1,5-2 раза. Изменяется и соотношение между 4-(пентаноил)-бензойной и терефталевой кислотами.

В процессе термоокислительной деструкции ПБТ, осуществляемой при повышенных температурах, происходит заметное изменение состава газообразных продуктов и их количества по сравнению с умеренными температурами термоокисления.

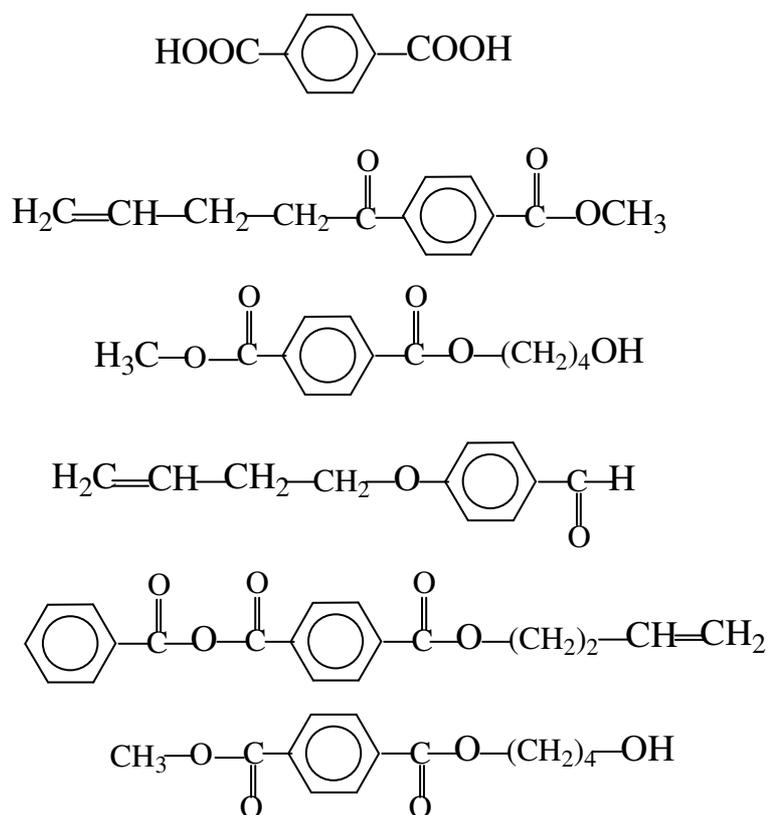
**Выход летучих продуктов распада при термоокислительной
деструкции ПБТ при 340°C и 520 °C**

Название соединений	Время выхода, мин/сек	Гексановый экстракт		Продукты, растворимые в ТГФ		Металльные производные	
		Интенсивность пика	%	Интенсивность пика	%	Интенсивность пика	%
1	2	3	4	5	6	7	8
340°C							
Метилловый эфир бензойной кислоты	4/16					1119	0,4
Метилловый эфир терефталевой кислоты	6/23	-	-	-	-	1227	0,5
Бензальдегид	7/11	933	4,6	1875	0,5	163	од
4-[(3-бутенилокси) карбонил]бензойная кислота	8/43			1465	0,4	207	од
Диметилловый эфир терефталевой кислоты	9/04	-	-	1152	0,3	134571	51,1
4-гидроксипентил-4-формил-бензоат	11/53	1119	5,1	2858	0,8	819	0,3
Метил-4-(4- пентил)бензоат	12/17	-	-	-	-	109687	41,6
1 -фенил-1 пентанон	12/45	715	3,6	3910	1,0	1230	0,5
Терефталъангидридо-вая кислота	12/59	-	-	4501	1,2	-	-
4-гидроксипентил-4-ацетил-бензоат	13/11	2033	10,1	14266	3,7	1925	0,7
1-бензокарбоксо-4-метокси-1- бензокарбоксоангидрид	13/57	418	2,1	2854	0,8		
3-бутенил-4- формил-бензоат	15/13	3930	19,6	147510	38,8	1907	0,7

1	2	3	4	5	6	7	8
1 -бензокарбоксо-4-пенто-наил-1- бензокарбоксо- ангидрид	15/19	1005	5,0	11730	3,1		
4-бензокарбоксо-4-[(3- буте-нилокси)-карбонил]-1-бен- зен- карбоксоангидрид	15/50	4417	22,0	86666	22,8	4371	1,7
1 -(4-гидроксибутил)-4-метил-терефталаат	16/04	2136	10,6	45576	12,0	2362	0,9
Неидентифицирован-ные соединения	-	3493	17,4	56118	14,7	3786	1,5
		20099	100	380481	100	263374	100
540 °C							
1 -(3-бутенил)бензол	5/05	-	-	47457	17,3	-	-
Бензальдегид	7/13	6886	63,6	14465	5,3	289	0,5
Диметилловый эфир те-рефталевои кислоты	9/04	-	-	-	-	39491	63,6
Дифенилкетон	10/49	-	-	1209	0,4	135	0,2
4-гидроксибутил-4-формил-бензоат	11/56	213	2,0	3330	1,2	262	0,4
Метил-4-(4-пентоил)бензоат	12/18	-	-	-	-	13326	21,5
1 -фенил-1пентанон	12/45	168	1,6	3441	1,3	481	0,8
Терефтальангидридоваи кислота	12/55	213	2,0	3330	1,2	113	0,2
4-гидроксибутил-4-ацетил-бензоат	13/11	420	3,9	15086	5,5	745	1,2
1 -бензокарбоксо-4-метокси-1- бензокар-боксоангидрид	13/58			2289	0,8	146	0,2

1	2	3	4	5	6	7	8
3-бутенил-4- формил-бензоат	15/15			33398	12.2	436	0,7
1 -бензокарбоксии-4-пенто-нашТ-1- бензокарбоксии-ангидрид	15/21			6031	2,2	238	0,4
4-бензокарбоксии-4-[(3-буте-нилокси)- карбо-нил]-1-бен-зенкарбоксииангидрид	15/50	716	6,6	78092	28.5	2104	3,4
1 -(4-гидроксибутил)-4-метил-терефталаТ	16/04	500	4,6	22182	8,1	966	1,6
Неидентифицированные соединения	-	1708	15,8	43588	16.0	3390	5,6
		10824	100	273898	100	62122	100

Как и следовало ожидать, термоокислительная деструкция ПБТ развивается по радикально-цепному механизму, сопровождающемуся образованием летучих H_2O , CO , CO_2 , низкомолекулярных альдегидов, гидроксил-, карбоксилсодержащих продуктов, а также других соединений, которые имеют в своем составе разные функциональные группы. При этом термоокислительная деструкция протекает следующим образом: с ростом температуры окисления ПБТ увеличивается доля гомолитического распада полимерных цепей. Это подтверждает состав продуктов распада, представляющий собой трансформированные фрагменты цепей, и в большой доле таких веществ, как терефталева кислота, метил-4-(4-пентаноил)бензоат, 4-гидроксибутил-4-ацетилбензоат, 3-бутенил-4-формилбензоат, 4-бензокарбоксил-4-((3-бутенилокси)карбо-нил)-1-бензенкарбоксииангидрид, 1-(4-гидроксибутил)-4-метилтерефталаТ:



Чем выше температура осуществления термоокислительной деструкции ПБТ, тем выше гомолитическая составляющая деструкции полимера. Это подтверждается ростом содержания терефталевой кислоты (около 64 %) в продуктах деструкции и появлением соединений (бензальдегид; 1-(3-бутенил)бензол), присутствие которых обусловлено фрагментацией первичных продуктов деструкции. Эти данные могут использоваться при утилизации некоторых марок ПБТ.

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

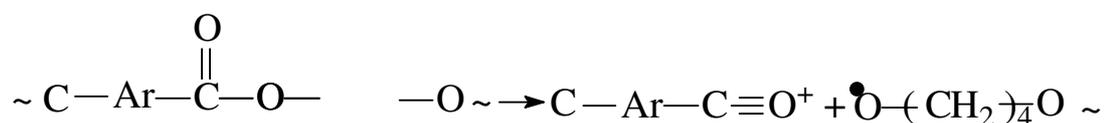
4.3. Термическая деструкция стабилизированного полибутилентерефталата

Процессы синтеза ПБТ и его переработки реально сопровождаются как термической, так и термоокислительной деструкцией. Была исследована термическая деструкция полимера, что позволило оценить его влияние на общую картину поликонденсации. По указанной причине при синтезе ПБТ вводилась стабилизирующая система на основе 0,4% Ирганокса 1010 + 0,1 % ТНФФ + 0,05 % NaH_2PO_2 .

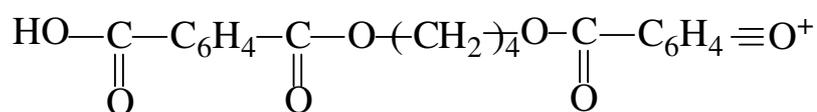
Исследование стабилизированных ПБТ проводили при температурах близких к температуре переработки ПБТ (270 °С) и температуре, соответствующей второй стадии синтеза (250 °С).

Методом пиролитической хромато-масс-спектрометрии было показано, что при термической деструкции ПБТ в интервале 250-350 °С наблюдается образование оксидов углерода (CO , CO_2), воды, ряда предельных и непредельных углеводородов (преимущественно бутилена), бензойной и терефталевой кислот. Кроме того, образуется смесь олигомерных сложных эфиров являющихся продуктами фрагментации полимерной цепи.

Появление при пиролизе ПБТ ионов с большой молекулярной массой, обнаруживаемых на масс-спектрах, может быть связано с разрывом σ -связи и образованием оксониевого иона:

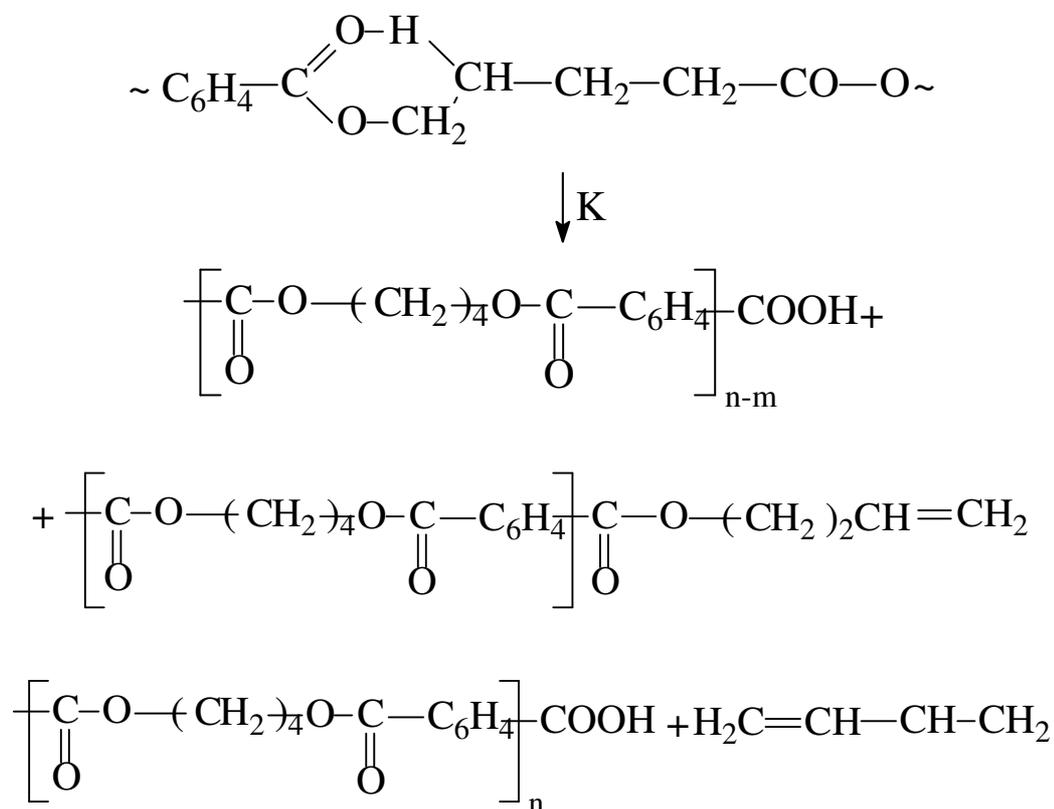


В масс-спектре пиролизата имеют место интенсивные пики ионов:



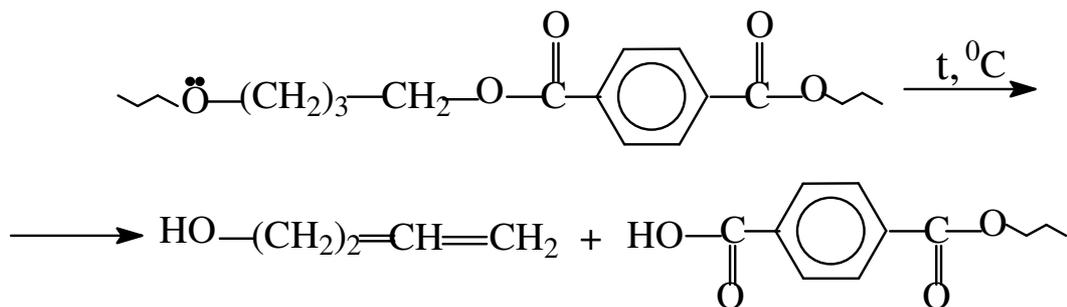
образующихся при ионизации продуктов деструкции.

Согласно авторам работ [31, 246], на стадии инициирования распада ПБТ происходит образование промежуточного шестичленного цикла с участием водородного атома одного из метиленовых фрагментов цепи с последующим ее разрывом:



Появление в газовой фазе CO_2 обусловлено распадом карбоксилсодержащих продуктов разложения.

Частью механизма термического распада ПБТ может являться также разрыв простой эфирной и сложноэфирной связи, при котором образуются концевые гидроксильные и карбоксильные группы, обусловленные миграцией атома водорода метиленового фрагмента к кислороду:



Такая реакция может протекать при повышенных температурах (выше 300 °С).

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

На рис. 4.5 и 4.6 приведены зависимости среднечисловой степени полимеризации и количества концевых групп от времени термической деструкции ПБТ при температурах 250-280°С. Установленные линейные зависимости показывают, что деструкция ПБТ, сопровождающаяся распадом полимерной цепи, протекает по закону случая. При этом образуются газообразные, жидкие и смолообразные продукты деструкции.

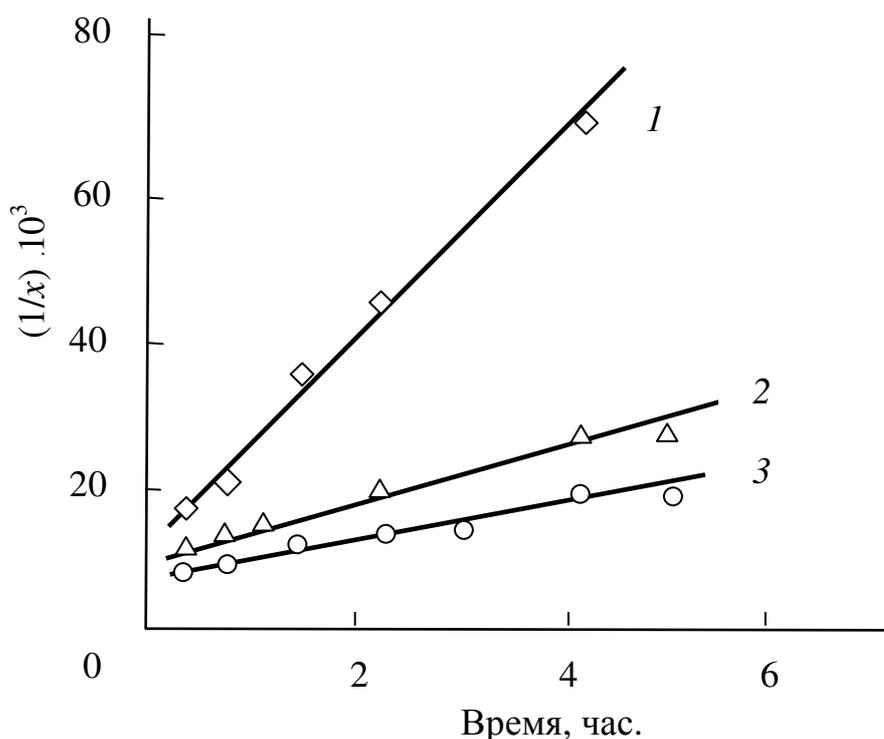


Рис. 4.5. Зависимость обратного значения среднечисловой степени полимеризации от времени термической деструкции ПБТ при 280°С (1), 270°С (2) и 260°С (3)

Выявленные закономерности исследований позволили установить механизмы термической деструкции ПБТ. При достаточно низких температурах, син-

тез ПБТ, вероятно, не сопровождается термической деструкцией. Также не высока доля термической деструкции при температурах переработки ПБТ (245-280 °С) в деструкционных процессах. В этих условиях инициирование термодеструкции сопровождается образованием внутримолекулярного комплекса, за которым следует распад полимерной цепи на крупные фрагменты. Однако, как показано в предыдущих разделах предложенные нами в работе комплексные стабилизаторы эффективно подавляют деструктивные процессы, как при синтезе так и при переработке ПБТ.

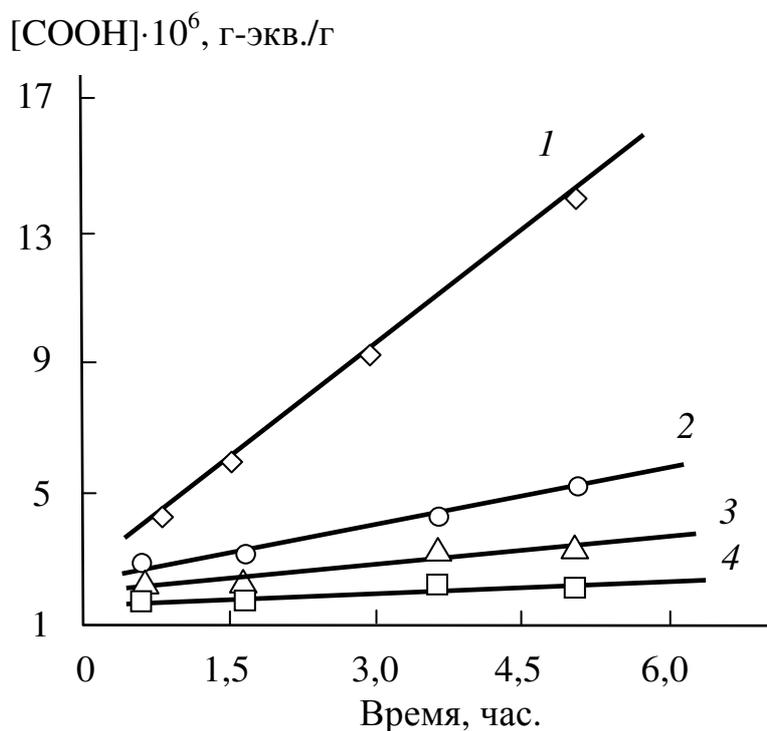
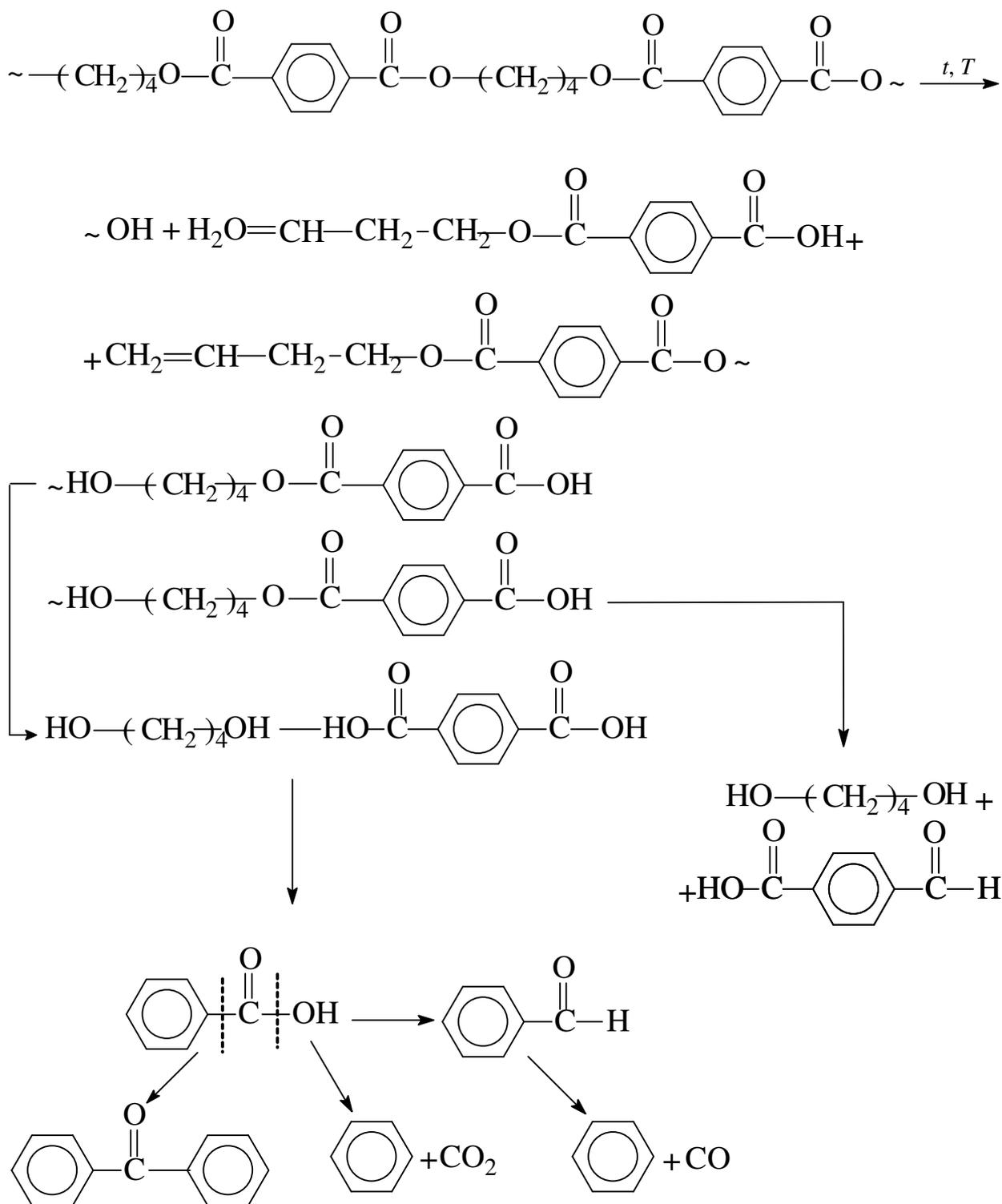


Рис. 4.6. Зависимость концентрации концевых карбоксильных групп от продолжительности термической деструкции ПБТ при 280°(1), 270 °С (2),260°С (3) и 250°С (4).

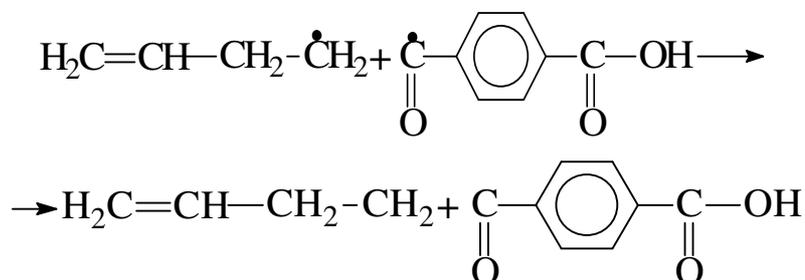
Гомолитический распад полимерных цепей полимера не только по сложноэфирным связям, но и по другим составляющим цепи наблюдается при пиролизе ПБТ в области температур 380°C и выше. Это сопровождается образованием большого количества соединений, первичных продуктов деструкции. Далее происходит фрагментация первичных продуктов деструкции

вплоть до образования более низкомолекулярных соединений - вторичных продуктов деструкции. Схемы реакций термического распада ПБТ, представленные в работах [246, 247] можно значительно дополнить, используя результаты исследований полученных нами:



Фрагментация и последующая рекомбинация радикалов, образующихся

при гомолитическом распаде первичных и вторичных продуктов деструкции ПБТ при высоких температурах, способствует появлению новых соединений, например, 4-пентаноилбензойной кислоты – одного из главных продуктов термической деструкции ПБТ:



Нужно отметить, что образование широкой гаммы продуктов распада, состав которой незначительно изменяется от температуры, можно наблюдать при любых повышенных температурах пиролиза (выше 300 °С).

Присутствие в продуктах пиролиза терефталевой кислоты (более 50 %) обнаруживается во всех случаях. Это является подтверждением предположения о гомолитической составляющей распада цепи по сложноэфирной связи при термической деструкции ПБТ [246].

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. Однако при высоких температурах пиролиз и термоокислительная деструкция сопровождается гомолитическим распадом макромолекул ПБТ, что приводит к образованию широкого спектра соединений (так называемые, первичные продукты деструкции), которые в этих условиях так же подвергаются фрагментации до образования более стабильных веществ (вторичных продуктов деструкции).

4.4. Стабилизированные полибутилентерефталаты пониженной горючести

Для ряда отраслей техники, в том числе автомобильной, кабельной, самолетостроении, пониженная горючесть полимерных материалов является обязательным условием для их применения. В связи с этим снижение воспламеняемости полимеров, а также их горючести является актуальной задачей, требующей неотложного решения.

Процесс горения представляет собой сложные физико-химические реакции, связанные с превращением веществ. Например, горение водорода, состоит из ряда различных элементарных реакций с участием радикалов: H^* ; OH^* ; HO_2^* ; O^* . Кроме этих радикалов в реакциях участвуют и молекулы H_2O_2 , инертные частицы и молекулы, которые приводят к образованию воды.

Следует отметить, что в отличие от простых веществ механизм горения полимеров значительно сложнее. В частности, горение полимеров сопровождается многостадийным процессом разложения, испарением, сгоранием материала. При разложении и испарении образуются горючие газообразные продукты. В свою очередь эти горючие вещества сгорают в окружающей среде с выделением энергии, расходуемой на перевод новой порции материала в газообразные продукты.

Полимеры горят, как правило, с разной скоростью, которая зависит от природы полимера, формы образца и условий горения. Так полимеры, которые обугливаются или выделяют твердые частицы в виде дыма, разлагаются с выделением негорючих газов, горят медленнее при одних и тех же условиях. Однако основной показатель от которого зависит степень горючести полимерного материала – это удельная теплота его сгорания.

Понижение горючести полимерных материалов обеспечивается различными способами, в том числе введением атомов галоида в полимерную цепь или добавлением в готовый полимер добавок-антипиренов, снижающих горючесть. Чаще всего в полимерной химии используют добавки-

антипирены, оказывающие влияние как на процесс превращения полимера в газообразные продукты, так и на процесс сгорания этих продуктов. При этом антипирены и продукты их разложения поглощают энергию, тем самым замедляя процесс деструкции полимера. В отличие от этого, во втором случае – за счет выброса в пламенную зону негорючих газов и нейтрализации активных радикалов, способствуя процессу гашения пламени. Существуют антипирены, действующие по одному из указанных механизмов, или могут реализоваться оба процесса.

Обычно все вещества при горении предварительно превращаются в газообразные горючие продукты. В связи с этим процесс термического распада полимера является важным этапом, определяющим общие закономерности горения материала. Процесс разложения полимера протекает за счет тепла, выделяемого при горении газообразных продуктов и частично возвращаемого к поверхности горящего полимера в виде излучения пламени. Этого количества тепла должно хватить для поддержания процесса разложения полимера. При нехватке тепла происходит затухание процесса горения, т.е. затухание материала.

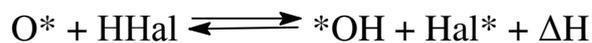
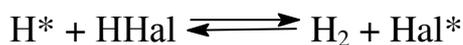
На второй стадии процесса горения полимерных материалов происходит горение продуктов их разложения. При этом изучение процессов горения и определение протекающих реакций, является весьма актуальной для понимания всего механизма горения полимерных материалов, а также основных способов повышения их огнестойкости.

При горении материалов в пламенной зоне газообразные продукты разложения полимеров претерпевают интенсивно различные физико-химические превращения – испарение, крекинг, окисление, образование конденсированных продуктов. В связи с этим для повышения огнестойкости различного класса полимеров широко применяют галогенсодержащие органические соединения. Среди них наиболее используемыми и эффективными замедлителями горения полимеров являются бром-содержащие органические соединения [248].

Для повышения огнестойкости ПБТ можно воспользоваться двумя путями – использовать реакционноспособные мономерные вещества или добавки. В частности, при синтезе ПБТ в качестве сомономеров используют галогенсодержащие диолы (частичная замена 1,4-бутандиола) и двухосновные кислоты или их эфиры. Кроме того для модификации ПБТ в качестве мономерного вещества можно использовать 2,5-дибромтерефталевую кислоту, тетрабромтерефталевую кислоту, метил-бис-(4-карбоксифенил)фосфиноксид или декабромдифенилоксид.

Антипирены-добавки вводят в ПБТ в процессе компаундирования полимера. Учитывая жесткие условия переработки ПБТ, для этих целей годятся не все антипирены. Последние должны быть устойчивы (стабильны) при температурах 230-250 °С в течение некоторого времени. Кроме того, данные добавки должны удовлетворять еще общепринятым требованиям: хорошо смешиваться, и распределяться в полимерной матрице, не оказывать неблагоприятного влияния на вязкость и течение расплава, нетоксичным и т.д. Применение ароматических галогенсодержащих соединений позволит достичь некоторое повышение термостабильности полимера. В качестве таких антипиренов рекомендуют использовать гексабромбензол, октабромдифенил, декабромдифенилоксид, эфиры тетрабромтерефталевой кислоты, метиловые эфиры тетрабромбисфенола А и другие бромзамещенные бисфенолы, а также бромированные олигомерные и полимерные продукты: олигокарбонат на основе тетрабромдифенилолпропана и бромированных ароматических поликарбонатов, продукты конденсации бромированного фенола, бромированных эпоксидных и стирольных смол. Все перечисленные соединения достаточно эффективные антипирены для повышения огнестойкости ПБТ [249].

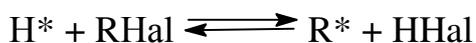
Эффективность замедления пламенных реакций галогенсодержащими антипиренами обусловлено реакциями галогеноводорода (HHal) с активными радикалами и кислородом, что приводит к образованию менее активных радикалов или молекулярных продуктов:



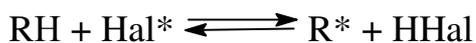
Образовавшиеся в результате превращения галогенсодержащего антипирена радикалы Hal* менее реакционноспособны, чем H*, *OH, O* и не могут продолжать цепь горения углеводородов.

В связи с тем, что введение добавки галогеноводорода в пламенную зону при горении горючих материалов приводит к снижению скорости их горения, то большинство исследователей объясняют антипирирующее действие таких соединений их способностью при их разложении выделять или образовывать галогеноводород.

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



Очевидно радикал Hal* менее активный, чем HHal, поэтому можно предположить, что гашение пламени происходит именно через образование HHal по реакциям:



где RH – CH₂O, HCO* и др; B - O*, OH*, H*, CH₃* и др.

Именно способностью образовывать галогеноводороды при разложе-

нии галогенсодержащих антипиренов объясняют ингибирующие их свойства.

Эффективность галогенсодержащих соединений в качестве замедлителей горения меняется в ряду $I > Br > Cl > F$. Такой характер активности галогенов можно объяснить различным значением энергии связи атомов в молекулах галогенсодержащих соединений с галогеном. В частности, энергия связи $R - Br$ на 60-85 кДж/моль меньше, чем связи $R - Cl$, поэтому HBr при одинаковых условиях легче образуется, чем HCl (табл. 4.3). В свою очередь это приводит к тому, что соединения брома эффективнее в 2-4 раза, чем соединения хлора.

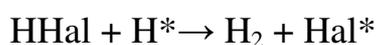
Таблица 4.3

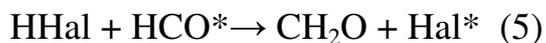
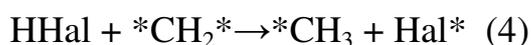
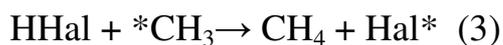
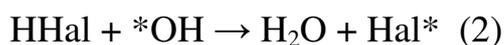
Энергия связи $R - Cl$ и $R - Br$ в различных соединениях, кДж/моль

№	R	R – Cl	R – Br
1	H -	430	308
2	CH ₃ -	338	284
3	C ₂ H ₅ -	255	280
4	n – C ₃ H ₇ -	344	284
5	(CH ₃) ₃ C -	326	267
6	C ₆ H ₅ – CH ₂ -	284	214
7	C ₆ H ₅ –	360	297

Из таблицы видно, что эффективность галогенсодержащих соединений зависит от типа радикала. Так, наиболее эффективными являются алифатические галогенсодержащие соединения.

Эффективность антипирирующих свойств галогенсодержащих соединений зависит от способности $HHal$ вступать в реакции с наиболее активными радикалами.

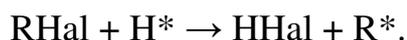




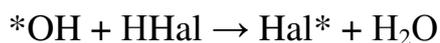
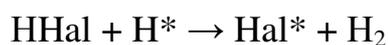
Авторы работы [250] в результате проведенных исследований показали, что при Hal = F преимущественно протекает реакция (4); при Hal = Cl – (2 и 4); при Hal = Br – все, кроме (5) и при Hal = I возможны все реакции.

Исходя из вышесказанного, антипирирующая способность галогенсодержащих соединений зависит от их способности легко выделять галогеноводород, который должен ингибировать большее число радикальных процессов, происходящих в процессе горения полимеров.

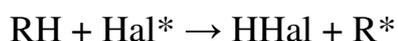
Наиболее важное значение имеют галогеноводороды, образующиеся при термическом разложении галогенсодержащих соединений в конденсированной или газовой фазах по реакции:



Следует отметить, что галогеноводороды могут вступать в реакции с наиболее активными радикалами цепного процесса, образуя менее активный радикал Hal* по схеме:

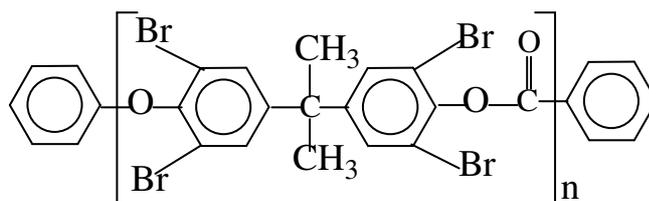


В свою очередь радикал Hal* при столкновении с молекулой углеводорода может привести к регенерации галогеноводорода.

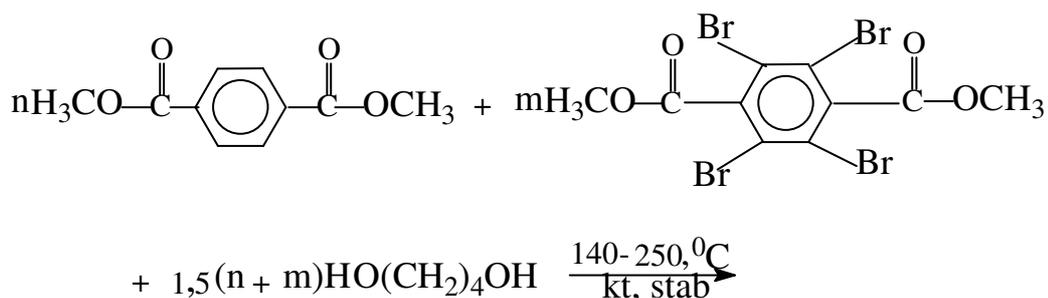


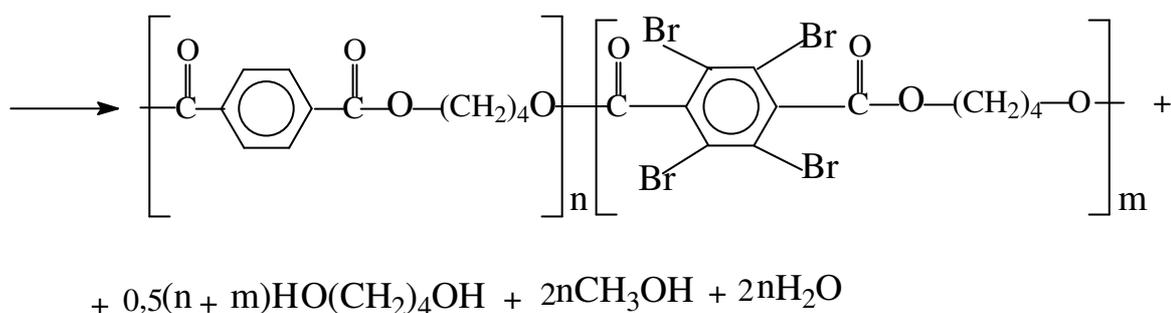
Галогенсодержащие антипирены должны обладать определенной молекулярной массой, чтобы исключить их переход в газообразное состояние до достаточно высоких температур, которые имеют место при горении. В связи с этим в работе были получены бромсодержащие ПБТ. Данные соединения получали, как методом экструдирования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

В качестве бромсодержащей добавки, вводимой в ПБТ в процессе его экструдирования, использовали декабромдифенилоксид или олигокарбонат на основе тетрабромдиана, который представлял собой порошок или гранулы:



Для повышения огнестойкости ПБТ в работе также были использованы химические методы, которые основаны на использовании в качестве сомономера диметилового эфира тетрабромтерефталевой кислоты. Схему реакции получения бромсодержащего ПБТ можно представить следующим образом:





Условия синтеза бромсодержащего ПБТ были аналогичными условиям, которые поддерживались при синтезе обычного ПБТ, не содержащего этого сомомера. Количество введенного сомомера 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. 4.4).

Таблица 4.4

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; АПп*	550	13
3	ПБТ	5; АПгр**	555	15
4	ПБТ	10; АПс***	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, синтезированный в присутствии 5% диметилового эфира тетрабромтерефталевой кислоты.

По величине коксового остатка можно судить о степени влияния бромсодержащих добавок на процесс термической деструкции и коксообразования.

ния ПБТ. Добавки тормозят развитие цепных процессов, уменьшая образование газовой фазы (легких углеводородов), что неизбежно приводит к накоплению кокса в продуктах термической деструкции ПБТ.

Для бромсодержащих ПБТ сделана оценка времени сгорания полимера на воздухе. В табл. 4.5 приведены данные по оценке степени горючести материалов. Из табл. 4.5 следует, что введения галогенсодержащих компонентов в ПБТ достаточно эффективно понижают 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. Скорость горения уменьшается за счет снижения количества наиболее активных радикалов, находящихся в плазме пламени, за счет взаимодействия с радикалами брома.

Таблица 4.5

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, синтезированный в присутствии 5% диметилового эфира тетрабромтерефталевой кислоты.

Следует отметить, что в работе кроме галогенсодержащего антипирена,

органического происхождения, в работе был использован борный ангидрид. Выбор последнего обусловлен нетоксичностью данного соединения, а также его дешевизной и доступностью.

Эффективность борного ангидрида в качестве антипирена оценивали по таким характеристикам, как кислородный индекс, линейная скорость выгорания образцов и коксовый остаток.

Наши исследования показали, что характер горения образцов ПБТ + B_2O_3 значительно отличается от горения исходного полимера. В частности, исходный ПБТ горит с образованием достаточного количества капель расплава полимера. В отличие от исходного полимера ПБТ + B_2O_3 горит значительно медленнее и без образования капель расплава материала и дыма. В свою очередь, низкое дымообразование является весьма существенным преимуществом, т.к. исключает попадание вредных продуктов разложения полимера в окружающую среду. При горении ПБТ + B_2O_3 , образование оксидной стекловидной пленки на поверхности полимерного материала приводит к увеличению линейной скорости выгорания и отсутствию капель расплава. Такая стекловидная корка образуется, вследствие того, что борный ангидрид, содержащийся в полимерных материалах, при высоких температурах может полимеризоваться, образуя оксидную пленку [251, 252]. В свою очередь, эта пленка будет, уменьшать выход горючих продуктов в газовую фазу и поток горючих газов в пламенную зону. Эти два обстоятельства в конечном итоге будут мешать процессу распространения пламени, снижая тем самым скорость горения материала.

Следует отметить, что углерод, который остается в твердой фазе при попадании в пламенную зону может превратиться в оксид углерода (IV) с большим тепловым эффектом. При высоких температурах (сильные пожары) этим и все закончиться, и никакой пользы от образующегося кокса. Хотя образующийся кокс будет способствовать снижению вредных выбросов в окружающую среду. Однако важно заметить, что опасность обычно исходит от

слабых источников зажигания, процесс образования кокса играет достаточно важную роль.

Достаточно важное значение для снижения интенсивности процесса горения ПБТ имеют размер и форма частиц борного ангидрида. Так, в работе использовали борный ангидрид, частицы которого имели пластинчатую и непластинчатую форму. Как показали наши исследования, по эффективности высокодисперсные частицы борного ангидрида, которые имели пластинчатую форму, превосходили частицы с непластинчатой формой. Такой эффект можно объяснить, тем обстоятельством, что высокодисперсные частицы борного ангидрида с пластинчатой формой значительно равномернее распределяются в поверхностной зоне полимерной матрицы ПБТ. Расположение частиц борного ангидрида в поверхностной зоне полимера при горении приводит к образованию оксидной стекловидной пленки, способствующей охлаждению поверхностных слоев материала. Другими словами, температура поверхности полимерного материала, содержащий борный ангидрид, становится ниже температуры пламени при горении и скорость горения материала становится малой, из-за больших тепловых потерь. Кроме того, данная оксидная пленка на основе борного ангидрида будет препятствовать переходу различных горючих продуктов разложения полимера в пламенную зону, снижая горючесть материала. В результате таких процессов материалы на основе ПБТ + B_2O_3 будут остывать раньше, чем превращаться в газообразные продукты горения.

На рис. 4.7 приведена зависимость линейной скорости выгорания ПБТ + B_2O_3 от содержания борного ангидрида. Как видно из рисунка, оптимальное содержание борного ангидрида составляет 1-5 масс. %.

Важно отметить, что борный ангидрид может выступать как катализатор различных процессов. Выше было показано, что борный ангидрид достаточно эффективно выступает в качестве катализатора в процессе синтеза ПБТ. В данном случае борный ангидрид в процессе горения полимера может

выполнять роль катализаторов дегидратации, полимеризации, процессов образования ароматических конденсированных соединений, т. е. борный ангидрид оказывает каталитическое действие на ход пиролиза полимера при горении в направлении увеличения выхода нелетучих веществ. В частности, борный ангидрид является хорошим катализатором реакции дегидратации при температурах ниже 300-350 °С, а выше этой температуры катализирует реакцию полимеризации.

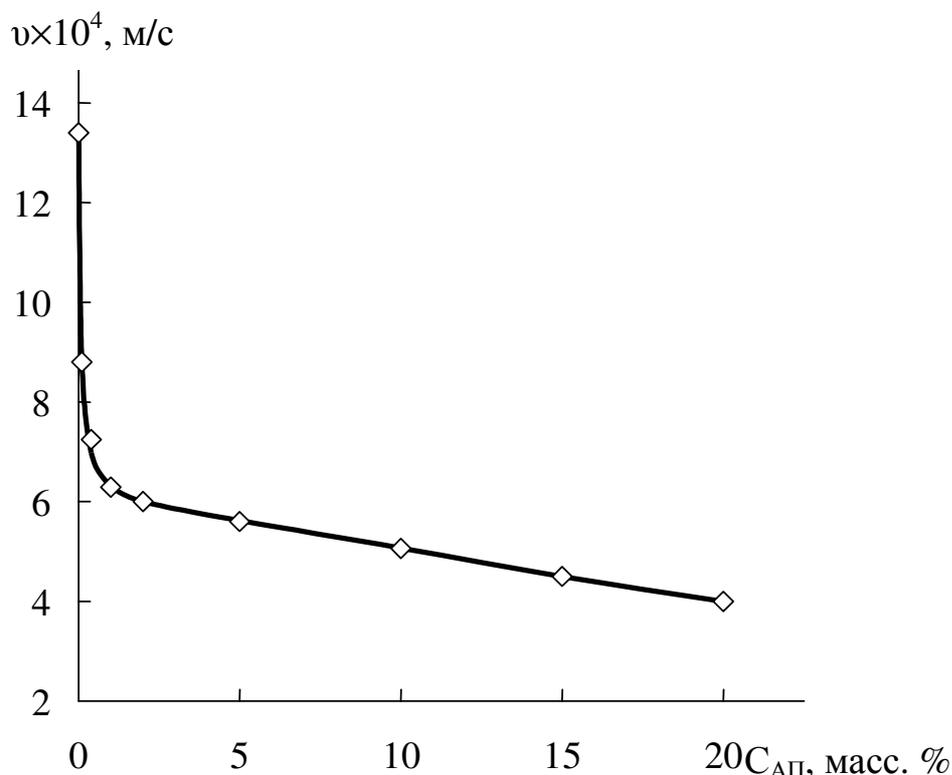
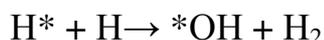
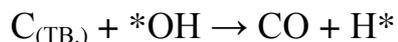


Рис. 4.7. Зависимость линейной скорости горения ПБТ + В₂О₃ от содержания борного ангидрида

Значительное снижение горючести ПБТ и уменьшение сажеобразования и, следовательно, сокращение выбросов вредных веществ в окружающую среду будут достигнуты благодаря присутствию борного ангидрида [253]. Очевидно, борный ангидрид участвует в газофазном катализе разложения паров воды с образованием гидроксил-радикалов:



В свою очередь гидроксил радикалы непосредственно взаимодействуют с частицами сажи по реакции:



Для оценки горючести ПБТ + В₂О₃ в работе также были определены кислородный индекс по ГОСТ 21793-76 и коксовый остаток по данным термogrавиметрического анализа (ТГА).

Анализ результатов ТГА образцов на основе ПБТ + В₂О₃ показал, что борный ангидрид способствует увеличению коксового остатка (рис. 4.8).

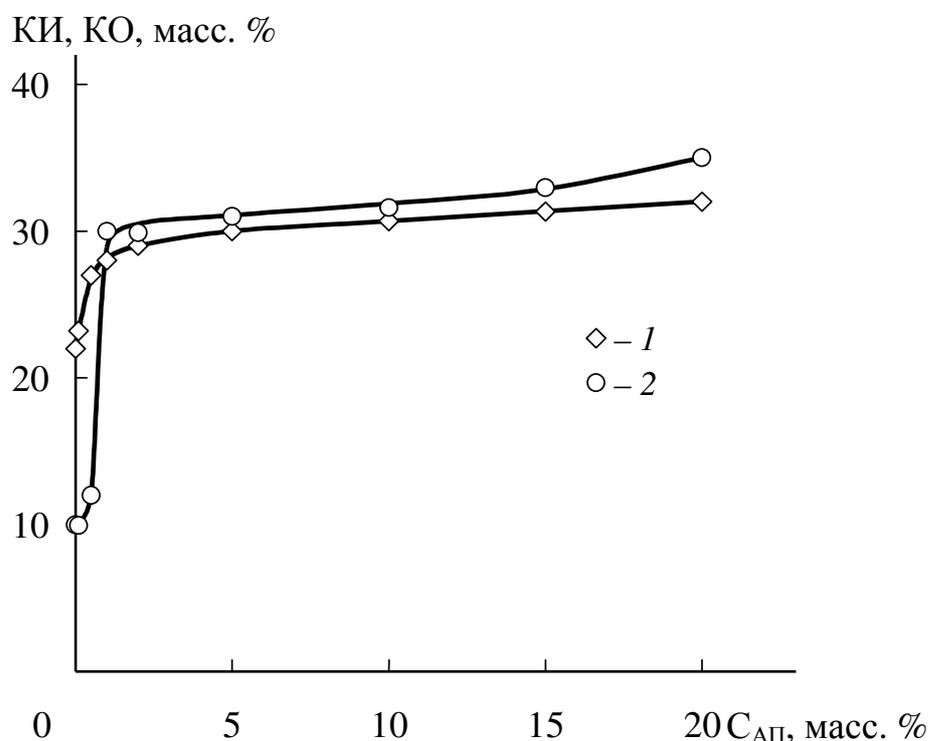


Рис. 4.8. Зависимость кислородного индекса (1) и коксового остатка (2) ПБТ + В₂О₃ от содержания борного ангидрида

Результаты определения кислородного индекса согласуются со значениями линейной скорости выгорания и коксового остатка образцов ПБТ + В₂О₃. Как видно из рисунков, борный ангидрид повышает огнестойкость ПБТ. Так, введение в ПБТ борного ангидрида в количестве 1-5 масс. % приводит к значительному повышению кислородного индекса и коксового остатка.

Таким образом, введение в ПБТ борного ангидрида в количестве 1-5 масс. % приводит к повышению огнестойкости.

Глава 5. БЛОКСОПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ

ПОЛИБУТЕЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

В работах [254-257] были синтезированы блок-сополимеры на основе полиэтилентерефталата и полиэтиленоксида, ставшие одними из первых БСП поликонденсационного типа. Эти блок-сополимеры отличались от полиэтилентерефталата антистатическими свойствами и повышенной эластичностью. Тем не менее не удалось получить на их основе литьевые резиноподобные материалы. Причина этого была обусловлена их высокой гидрофильностью и не высокой термической стойкостью этих блок-сополимеров при температуре переработки (260-280 °С).

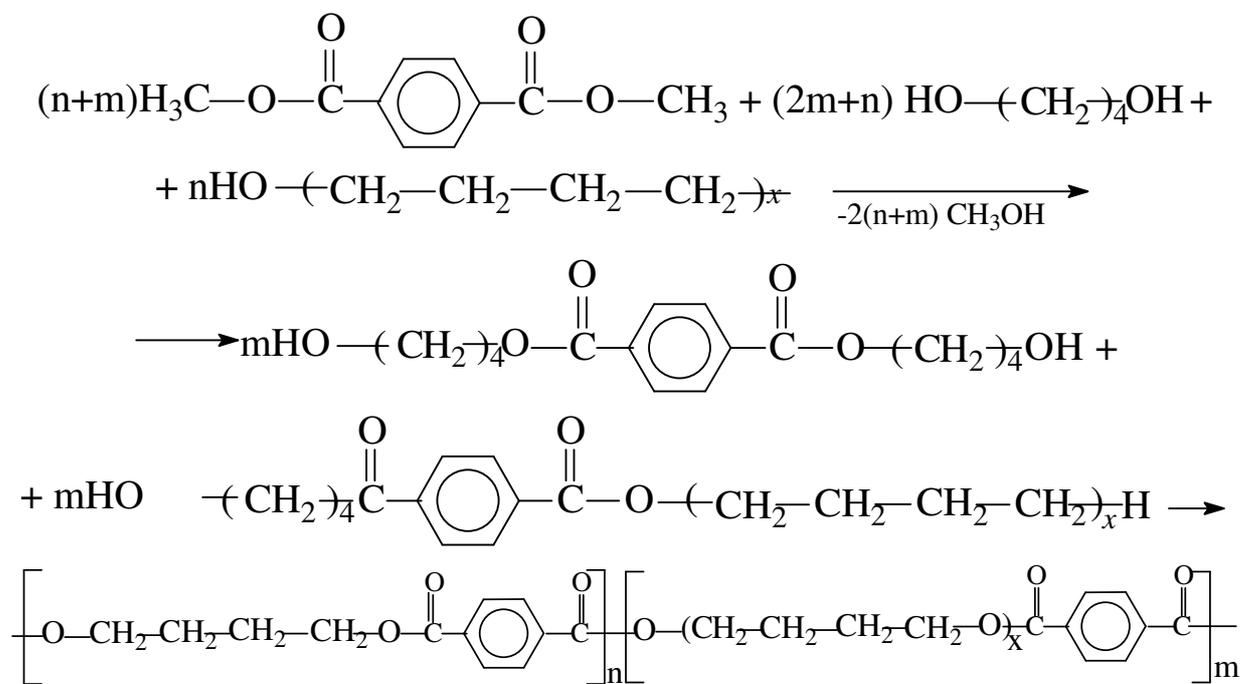
Экспериментальные исследования комплекса технологических и технических свойств БСП, цепи которых состоят из эластичных блоков простых алифатических полиэфиров и жестких блоков жирноароматических сложных полиэфиров, показали, что полибутилентерефталат–политетраметиленоксидные (ПБТ-ПТМО) блок-сополимеры обладают лучшими показателями [256, 257]. Это связано с тем, что ПБТ перерабатывают при 250°С, а в ряду полиэтиленоксид – полипропиленоксид – политетраметиленоксид, последний является наиболее термостойким, гидрофобным и бензомаслостойким полиэфиром. Кроме того, высокая скорость кристаллизации блоков ПБТ способствует хорошему фазовому разделению блоков и формированию высоких деформационно-прочностных свойств БСП. В связи с этим интерес представлял получение ПБТ–ПТМО-блок-сополимеров различного состава, исследование их свойств и разработать технологию производства этих термоэластопластов.

5.1. Синтез блоксополимеров на основе полибутилентерефталата

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

Синтез БСП осуществлен с целью получения широкого ассортимента материалов, обладающих спектром свойств от термопластов до эластомерных материалов для литевых и экструзионных изделий с 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. Схему реакции получения блоксополимера можно представить следующим образом:



где $x = 14$ и 28 .

Процесс получения БСП в данном случае представляет собой равновесную реакцию нуклеофильного замещения при атоме углерода карбонильной группы. При этом в качестве катализатора использовался тетрабутоксититан, который достаточно эффективно работает как на стадии переэтерификации, так и на стадии сополиконденсации эфиров терефталевой кислоты. Действие катализатора основано реакции катализа ионами титана, образу-

щими промежуточные комплексные соединения с карбонильными и гидроксильными группами. Как показано в работах [258 - 260] катализ протекает по механизму кислотного катализа в гомогенной среде. На первой стадии процесса при температуре 150-210 °С, в качестве побочного продукта выделялся метанол, на второй стадии при температуре 210-250 °С и вакууме ~ 0,1 мм рт. ст. – высококипящий 1,4-бутандиол. В свою очередь и метанол, и бутандиол содержат некоторое количество примеси - тетрагидрофурана. При этом тетрагидрофуран достаточно трудно отделить от других продуктов побочных реакций.

В работе определены оптимальные условия синтеза блоксополимеров. При этом оптимизация условий синтеза заключалась в подборе температурных условий и времени синтеза, количества вводимого катализатора, природы и количества стабилизаторов и систем на их основе. В свою очередь изменение условий будет оказывать влияние на количество выделяющегося тетрагидрофурана (табл. 5.1).

Данные, представленные в этой таблице показывают, что содержание тетрагидрофурана в отгонах меньше при проведении процесса получения БСП при температурах 150-240 °С (№ 6, табл. 5.1). Повышение температуры реакционной среды, т.е. проведение стадии поликонденсации при температуре 245-255 °С, приводит к увеличению содержания тетрагидрофурана в отгонном 1,4-бутандиоле. При этом получаемый БСП представлял собой низкомолекулярный продукт кремового цвета, обладающий низкими значениями термической устойчивости и физико-механическими характеристиками.

В диссертационной работе нами также было использовано и другое соотношение исходных мономерных веществ: $DMT/\sum R(OH)_2 = 1:1,5$. Такой выбор соотношений мономерных веществ обусловлен тем, что меньший избыток гликолей приводил к определенным проблемам с очисткой отгонных продуктов, а больший избыток приводил к увеличению продолжительности процесса получения полимера. Количество катализатора - тетрабутокситита-

на 0,075 % масс., взятого для проведения синтеза обусловлено тем, что при меньшем его количестве полимер обладал невысокой термической устойчивостью, наблюдали образование газообразных продуктов деструкции материала (наблюдали пузырьки газа в расплаве полимера при выгрузке из реактора). С уменьшением избытка 1,4-бутандиола наблюдали уменьшение образования тетрагидрофурана.

Таблица 5.1

Влияние условий проведения синтеза ПБТ/ПТМО БСП на содержание тетрагидрофурана в отгонах метанола и 1,4-бутандиола

№	$T_{ПЭ},$ °С	$T_{ПК},$ °С	Отношение ДМТ/ $\sum R(OH)_2,$ Моль/моль	Кол-во Ti(OBu) ₄ , % масс	Название и кол-во тер- моста- билизатора	Содерж. ТГФ, масс. %	
						в Ме- ОН	в 1,4- БД
1	150- 220	220- 250	1:2,2	0,075	Ирганокс-1010 1,0 масс. %	2,2	2,7
2	150- 220	220- 255	1:2,2	0,050	Ирганокс-1010 1,0 масс. %	2,5	3,0
3	150- 220	210- 245	1:2,2	0,075	Ирганокс-1010 1,0 масс. %	1,7	2,4
4	150- 210	210- 240	1:2,2	0,075	Ирганокс-1010 0,5 масс. %	1,6	2,3
5	150- 210	210- 245	1:2,0	0,075	Ирганокс-1010 0,5 масс. %	1,7	2,1
6	150- 210	210- 240	1:1,5	0,075	Ирганокс-1010 0,5 масс. %	1,6	2,1

Проведенные при различных условиях реакции получения БСП показали, что блоксополимер с хорошей цветностью и с меньшим содержанием тетрагидрофурана в отгонах метанола можно получить при проведении реак-

ции переэтерификации в температурном интервале 150-210 °С в токе сухого азота. При этих температурах происходит отгон от расчетного количества метанола не менее 95 % спирта. Далее реакцию поликонденсации необходимо проводить при температуре 210-245 °С в глубоком вакууме. При таких условиях выделяются остатки метанола (около 5 масс. %), а затем отгоняется избыток реакционного 1,4-бутандиол.

5.2. Физико-механические свойства блоксополимеров на основе полибутилентерефталата

Для оценки реологических свойств синтезированных блоксополимеров в работе использовали такие характеристики, как ПТР после 5 и 30-минутной выдержки полимера в камере прибора, частное от деления этих двух показателей давало так называемый коэффициент термостабильности $K_{30/5} = \text{ПТР}_{30} / \text{ПТР}_5$.

Термические характеристики синтезированных блоксополимеров оценивали с помощью термогравиметрического анализа (ТГА).

Кроме того в работе были определены и количества концевых карбоксильных групп, которые образуются в процессе синтеза блоксополимеров. Для сложных полиэфиров количество концевых карбоксильных групп имеет важное значение, т.к. они могут катализировать гидролитический распад сложноэфирных связей [241]. Определение концевых карбоксильных групп проводили с помощью титрования в неводных растворах [261]. Полученные результаты приведены в табл. 5.2.

Из таблицы видно, что коэффициент термостабильности $K_{30/5}$ и количество концевых карбоксильных групп (-COOH групп) в БСП значительно зависят и определяется природой стабилизаторов и систем на их основе. Это видно при анализе значений $\Delta\text{ПТР}$ (%), которые определяются по формуле:

$$\Delta\text{ПТР} = ((\text{ПТР}_{30} - \text{ПТР}_5) / \text{ПТР}_5) \times 100 \%$$

Термостабильность расплавов ПБТ/ПТМО БСП

№	Термостабилизатор и его содержание в полимере, масс. %	Δ ПТР ¹⁾ , %	$K_{30/5}$, ²⁾	$COOH \times 10^6$, г-экв/г
1	Тринонилфенилфосфит (0,5%)	140	2,1	72
2	Ирганокс-1010 (0,5%)	105	1,7	64
3	Гипофосфит кальция (0,01%)	73	1,7	51
4	Тринонилфенилфосфит + Ирганокс-1010 (0,3% + 0,2 %)	73	1,7	55
5	Тринонилфенилфосфит + гипофосфит кальция (0,5% + 0,5 %)	30	1,3	30
6	Ирганокс-1010 + гипофосфит кальция (0,2% + 0,2%)	42	1,4	35
7	Тринонилфенилфосфит + Ирганокс-1010 + гипофосфит кальция (0,4 + 0,1 + 0,05 %)	24	1,2	22
8	Тринонилфенилфосфит + Ирганокс-1010 + гипофосфит кальция (0,3 % + 0,1 % + 0,05 %)	20	1,2	22
9	Тринонилфенилфосфит + Ирганокс-1010 + гипофосфит кальция (0,2% + 0,1% + 0,05%)	27	1,3	25
10	ПБТ марки «Celanex2003» фирмы «Тикона»	114	2,1	64

¹⁾ - изменение ПТР в %; ²⁾ - $K_{30/5}$ – отношение ПТР₃₀ к ПТР₅ при 240 °С.

Результаты исследований показали (табл 5.2), что как и для ПБТ, при синтезе блоксополимеров наиболее эффективными являются тройные системы стабилизаторов, состоящие из смеси на основе Ирганокса-1010, тринилфенилфосфита и гипофосфита натрия.

Сравнительный анализ результатов оценки эффективности стабилизаторов показал, что разница заключается в их стабилизирующих свойствах. При этом тринилфенилфосфит превосходит по эффективности Ирганокс-1010 и гипофосфит кальция. Наиболее эффективными, как было сказано выше, являются смесевые системы стабилизаторов. В частности, смесь тринилфенилфосфита и гипофосфита кальция, а также тройная система – тринилфенилфосфит, Ирганокс-1010, гипофосфит кальция. Использование таких систем стабилизаторов приводит к низкому содержанию концевых карбоксильных групп (30×10^{-6} и 21×10^{-6} г-экв/г, соответственно) и незначительному изменению ПТР при экспозиции расплавов БСП в камере ИИРТ-М (ΔПТР составляет 30 и 20 %, соответственно).

Следует отметить, что на заметное снижение содержания концевых карбоксильных групп, очевидно, оказывает влияние гипофосфит натрия. При этом повышенную термостабильность образцов можно объяснить не ингибированием термоокислительной деструкции сополимеров, а частичным блокированием катализатора, ускоряющего термическую и термоокислительную деструкцию БСП. Данное утверждение подтверждали проведением синтеза БСП в присутствии значительного количества гипофосфита натрия (0,5 масс. %). В этом случае реакция практически не идет, т.к. присутствие значительного количества гипофосфита кальция приводит к нивелированию действия катализатора. Кроме того, гипофосфит натрия может ингибировать процесс циклизации бутандиола и препятствовать его превращению в тетрагидрофуран. Однако независимо от этого содержание тетрагидрофурана в отгонах метанола и 1,4-бутандиола значительно ниже при использовании тройной системы стабилизаторов. Так, результаты исследований показали, что содержание тетрагидрофурана в метаноле уменьшилось до 0,5 масс. %, а в

1,4-бутандиоле до 1,2 масс. %. Сравнение с результатами при использовании одного Ирганокса-1010 показывают, что эти значения в 4 и 2 раза ниже, соответственно.

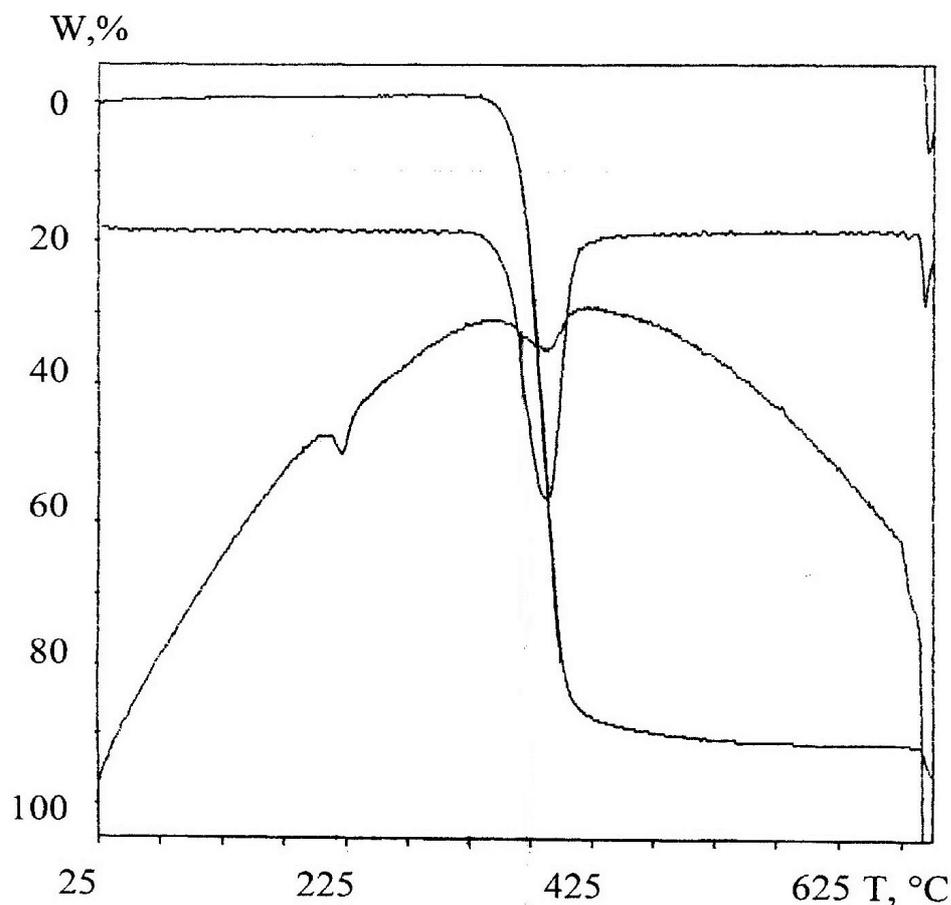


Рис. 5.1. Кривые динамического термогравиметрического анализа ПБТ

В работе также проведен ТГА БСП, результаты которого проанализированы в сравнении с исходным ПБТ (рис. 5.1 и 5.2). Как видно из рисунков, характер термограмм практически не отличаются друг от друга. Однако можно заметить, что по термостойкости (по температуре 10 %-ной потери массы) БСП примерно на 5 градусов уступает исходному ПБТ. В принципе этого можно было ожидать, т.к. в БСП содержание алифатического фрагмента значительно выше, чем в исходном ПБТ. В свою очередь, термостойкость алифатических групп значительно ниже, чем ароматические, сложноэфирные. Вместе с тем гидролитическая стойкость простых эфирных связей выше, чем у сложноэфирных связей.

Из сравнения термограмм ДТА, ДТГ полимеров ПБТ и БСП видно, что характер изменений данных кривых практически одинаково. Это свидетельствует о том, что процессы, происходящие в ПБТ и БСП под действием температуры, практически одинаковы и происходят в близких температурных интервалах. Следовательно, введение дополнительных алифатических фрагментов в ПБТ не приводит к заметному снижению его термических характеристик. Но при этом происходит значительное изменение основных деформационно-прочностных свойств материала.

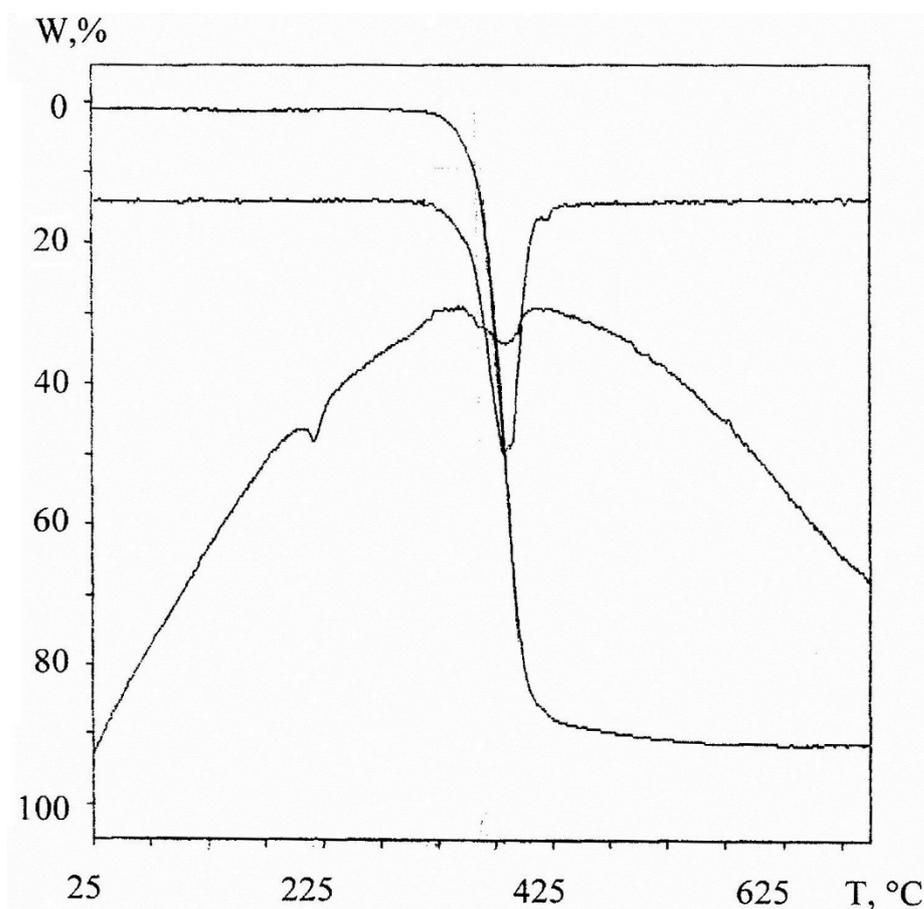


Рис. 5.2. Кривые динамического термогравиметрического анализа БСП ПБТ-ПТМО (Сверху вниз 1-ТГА, 2-ДТГА, 3-ДТА)

Основные физико-механические свойства БСП, синтезированного в присутствии системы стабилизаторов – Ирганокс-1010, тринонилфенилфосфит и гипофосфит натрия, приведены в табл. 5.3.

Как следует из таблицы 5.3, свойства БСП отличаются от исходного ПБТ. В частности, относительное удлинение и ударная вязкость БСП значительно отличаются в сторону больших значений от аналогичных показателей ПБТ.

Таблица 5.3

**Свойства блоксополимеров полибутилентерефталат-
полиметиленоксидных блоксополимеров**

Показатель	ПБТ	Содержание блоков ПТМО в ПБТ/ПТМО, % масс.						
		3	10	25	40	50	60	65
σ_p , МПа	62	52	38	29	24	20	15	10
ϵ_p , %	40	100	360	480	530	570	400	370
E_p , МПа	1900	1600	620	240	140	100	50	30
σ_p , МПа	51	48	38	20	15	10	7	6
Ударная вязкость с надрезом по Шарпи, кДж/м ²	7	12	45	не разр.				
Твердость Шор, 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/10мин) (2,16 кг, Ø = 2 мм)	10 250°	12 250°	16 230°	15 230°	15 220°	17 220°	16 220°	20 220°
Усадка при литье, %	1,3	1,2	1,4	1,5	1,5	1,4	1,3	1,0

Практически образцы на основе БСП, содержащие 25 % и более блоков ПТМО, не разрушаются, это говорит о том что их ударную вязкость можно оценить величиной выше 140 кДж/м². Причем стоит заметить, что уже при введении 3 % ПТМО ударная вязкость исходного ПБТ увеличивается в 1,7 раза. Дальнейшее повышение содержания ПТМО приводит еще к более существенному изменению ударной вязкости. Такое изменение ударной вязкости можно объяснить тем, что дополнительно вводимые гибкие фрагменты

(ПТМО) выступают гасителями напряжения. Последнее обстоятельство приводит к интенсификации основных механизмов диссипации энергии удара: дисперсионных и дилатантных. На практике наиболее часто встречающимся механизмом первой группы является сдвиг, а второй – крейзование [142]. Очевидно, введение гибких фрагментов ПТМО в матрицу ПБТ является причиной интенсификации обоих механизмов: сдвига и крейзования.

Следует отметить, что относительное удлинение БСП также значительно отличается от исходного ПБТ. Значения относительного удлинения БСП почти на порядки выше, чем деформация ПБТ. Такое поведение можно объяснить наличием в БСП эластичных блоков. В свою очередь последние приводят к увеличению пластичности материала, что выражается значительными деформационными возможностями БСП.

Полученные результаты подтверждают уменьшение модуля упругости и напряжения разрушения (табл. 5.3). Снижение указанных показателей связано с тем, что увеличение доли ПТМО приводит к внутри-структурной пластификации БСП. При этом твердость, теплостойкость, усадка БСП оказались ниже, чем у исходного ПБТ.

Данные таблицы 5.3 показывают также, что введение гибких блоков ПТМО в ПБТ приводит к увеличению молекулярной подвижности, которая отражается на падении вязкости расплава (повышение значений ПТР) и твердости БСП. Следовательно, введение алифатических фрагментов в ПБТ способствует получению пластичного материала – БСП, который обладает комплексом ценных свойств.

Представленный в табл. 5.3 диапазон физико-механических свойств блоксополимеров позволяет изготавливать из этих материалов самые различные изделия: шланги, прокладки, изоляцию для кабелей и проводов различного назначения, в том числе в качестве изоляции для оптоволоконных кабелей, полимер - полимерные композитные материалы. Анализ полученных результатов показывает, что БСП с содержанием ПТМО до 10 масс. % можно

отнести к термопластам, тогда как при содержании 25-40 % - к термоэласто-
пластам. Вместе с тем при содержании ПТМО выше 40 % свойства БСП
аналогичны свойствам эластомеров.

Глава 6. НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИБУТЕЛЕНТЕРЕФТАЛАТА И ОРГАНОМОДИФИЦИРОВАННЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ

Развитие нанотехнологий и разработка наноматериалов являются приоритетными задачами современной науки. Одним из таких направлений является изучение и разработка полимерных нанокомпозитов, обладающих повышенной прочностью и пониженной горючестью. Существенное увеличение прочностных и других характеристик вызвано введением в полимерную матрицу наноразмерных наполнителей различного происхождения и природы. Основная особенность этих частиц – это резкое увеличение площади контакта полимер-наполнитель по сравнению с обычными наполнителями микрометровых размеров. Перспективными наноразмерными наполнителями, которые привлекают большое внимание исследователей и разработчиков полимерных композиционных материалов, являются слоистые силикаты природного происхождения. При этом введение последних в полимеры диспергированием их на стадии компаундирования приводит к значительному изменению основных физико-механических, эксплуатационных характеристик и огнестойкости материала. Как показали исследования, нанокомпозитные материалы по огнестойкости зачастую характеризуются как самозатухающие.

Использование наноразмерных слоистых силикатов природного происхождения для создания нанокомпозитов на основе промышленно освоенных полимерных материалов открывает большие перспективы. При этом одним из таких промышленно освоенных полимеров, объемы производства и применения которого быстрыми темпами растут, являются ПБТ и композиты на его основе. Для расширения области применения ПБТ в работе предлагается использовать наноразмерные слоистые силикаты природного происхождения – монтмориллонит. Последний встречается в глинах различных месторождений. Для улучшения совместимости монтмориллонита с ПБТ предлагается их

направлено модифицировать, с целью придания им органофильности. В результате такой модификации получается нанонаполнитель, который легче вводится в полимерную матрицу.

6.1. Синтез и структура органоимодифицированных слоистых силикатов

В качестве наноразмерных наполнителей в настоящее время используют различные природные и синтетические материалы. Однако для создания крупнотоннажного производства нанокомпозитов на основе полимеров целесообразно использовать природные слоистые силикаты типа монтмориллонита, гекторита, вермикулита и др.

Основной проблемой при разработке нанокомпозитов на основе слоистых силикатов и полимерной матрицы является их плохая совместимость. Решить данную проблему можно различными путями. Одним из таких способов является модификация слоистого силиката различными органическими веществами. «Прививка» органического вещества осуществляется путем замещения катионов (Na^+ , Li^+ , Ca^{2+}) в силикатах на органические катионы (ионный обмен) [262].

В работе в качестве слоистого силиката нами были использованы Na^+ -монтмориллонит, выделенный из бентонитовой глины – «Нальчикита» месторождения Герпегеж, КБР, и Бентонит-42. Последний является промышленной органофильной добавкой фирмы Elementis Specialties. При этом в отличие от Бентонита-42, который уже являлся органически модифицированным, необходимо было разработать способ модификации Нальчикита.

Прежде чем перейти к проблеме модификации Нальчикита, необходимо определить некоторые особенности состава данного слоистого силиката. Для установления природы последнего использовали ИК-спектроскопию, которая является достаточно эффективным методом для изучения основных

характеристик бентонитовых глин [142, 263-267]. На рис. 6.1 приведен ИК-спектр Нальчикита, где наблюдаются характерные полосы поглощения: полосы в области $400-550\text{ см}^{-1}$ отвечают деформационным колебаниям Si-O-Si групп [263-265]; полоса в области 519 см^{-1} отвечает Si-O-Al группировке; полосы в области 1625 см^{-1} и 3439 см^{-1} соответствуют деформационным и валентным колебаниям HO-групп соответственно.

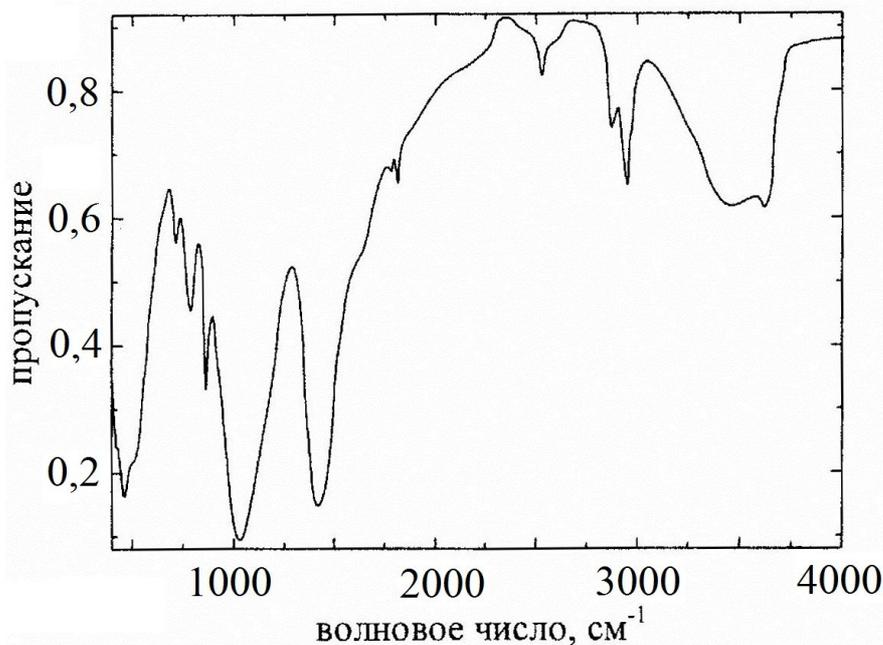


Рис. 6.1. ИК-спектр воздушно-сухого образца нальчикита

Известно [263, 264], что гидроксильным группам могут соответствовать и полосы в области $750-935\text{ см}^{-1}$. Можно предположить, что полоса в области 916 см^{-1} (рис. 6.1) также характеризует колебания HO- групп. Однако в спектре имеются полосы (779 см^{-1} и 798 см^{-1}). Эти полосы относят к определенным минералам [266, 267].

Следует иметь в виду, что ИК-спектры слоистых силикатов [142, 263-267] имеют, как правило, достаточно сложный характер. В нашем случае такая картина сохраняется. Непростая картина спектров обусловлена наличием веществ органического и неорганического происхождения. Так, термическая обработка слоистого силиката при разных температурах приводит к значи-

тельному изменению спектров. Например, интенсивность полос поглощения при 3439 и 1628 см^{-1} , отвечающие за воду после термической обработки становится значительно меньше (рис. 6.2). При этом изменение интенсивности полос зависит от температуры обработки. При термической обработке практически исчезают полосы в области $2800\text{--}2950\text{ см}^{-1}$, которые отвечают за органическое составляющее.

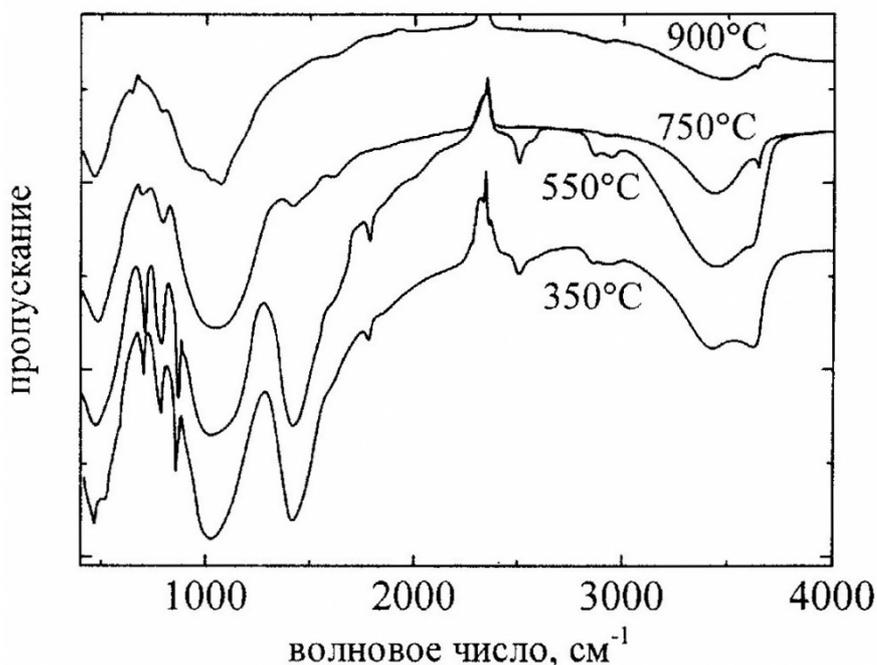


Рис. 6.2. ИК-спектры образцов нальчикита, подвергнутых термической обработке при 350 °C , 550 °C , 750 °C , 900 °C

Важно отметить, что чем выше температура обработки, тем сильнее происходят изменения в слоистом силикате. Значительные изменения начинаются выше температуры 750 °C . Такие изменения при высоких температурах связано с наличием в бентонитовой глине карбонатных минералов. Наличие последних было подтверждено с помощью обработки слоистого силиката 10 %-ным раствором соляной кислоты. После такой обработки бентонитовой глины исходный ИК-спектр переходит в менее сложную форму. Опре-

деление доли карбонатных минералов по методу Болдырева А.И. [263], показал, что их количество в глине может составлять до 50 %. В слоистом силикате месторождений Герпегеж, т.е. в Нальчиките, содержится до 70 % мон-тмориллонита.

Органомодификация слоистого силиката

С целью повышения органофильности слоистых силикатов неорганические катионы замещают органическими катионами такими, как катионами алкиламмония [268]. Схематически процесс органической модификации слоистого силиката представлен на рис. 6.4.

Нами в качестве нанонаполнителей для ПБТ были использованы мон-тмориллонит (нальчикит), выделенный из бентонитовой глины месторождения Герпегеж (КБР) и бентонит-42, который представлял собой промышленную органо-модифицированную добавку производства фирмы Elementis Specialties.

Следует заметить, что Нальчикит в отличие бентонита-42 не является органо-модифицированным.

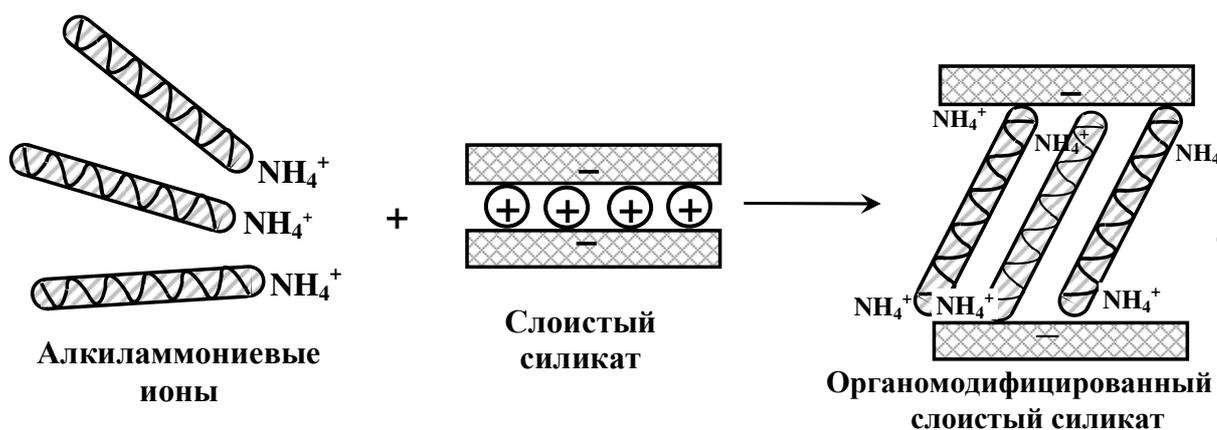


Рис. 6.4. Схема органической модификации слоистого силиката

Разделение пластинок (расшелушивание) в структуре нальчикита осуществляли замачиванием его в воде. Затем с помощью известного [269] метода определяли катионообменную емкость нальчикита, которая составила 95 мг-экв/100 г глины.

Подробная методика органической модификации нальчикита приведена в экспериментальной части работы. В табл. 6.1 приведены основные модификаторы, использованные в работе.

Эффективность органического катиона при переводе Нальчикита в органофильное состояние (Нальчикит-М) была установлена в ходе исследований. Определение проводили с помощью добавления образца Нальчикита-М в органические жидкости с последующей выдержкой данной смеси в течение суток. Затем определяли объем образовавшегося геля в таких растворителях, как нитробензол, бензол. Выбор растворителей осуществляли исходя из рекомендаций, приведенных в работах [270-272].

Модификация слоистого силиката четвертичными аммониевыми солями обеспечивается разрыхлением природной структуры силиката, что облегчает проникновение полимерной матрицы в межслоевое пространство. Степень разрыхления слоистого силиката определяется величиной длины цепи радикала при аммониевом катионе.

**Четвертичные аммониевые соли, используемые для
органомодификации нальчикита**

Название соли	Формула соли
Бутилтриметиламмоний хлорид	
Октилтриметиламмоний хлорид	
Додecilтриметиламмоний хлорид	
Бенилдиметилгексадециламмоний хлорид	
Бенилдиметилоктадециламмоний хлорид	

Нами исследовано влияние длины цепи аммониевого катиона на набухание в органических жидкостях и на изменение межслоевого расстояния между пластинками Налъчикита. Установлено, что для эффективного набухания слоистого силиката требуются аммониевые соли, с длиной углеводородного радикала до 12 углеродных атомов (рис. 6.5). Обнаружено, что межплоскостное расстояние ступенчато увеличивается с увеличением длины углеводородной цепи алифатического радикала модификатора (рис. 6.6). На изменение межплоскостного расстояния сильное влияние оказывает степень покрытия поверхности слоистого силиката катионами на основе аммониевых

солей.

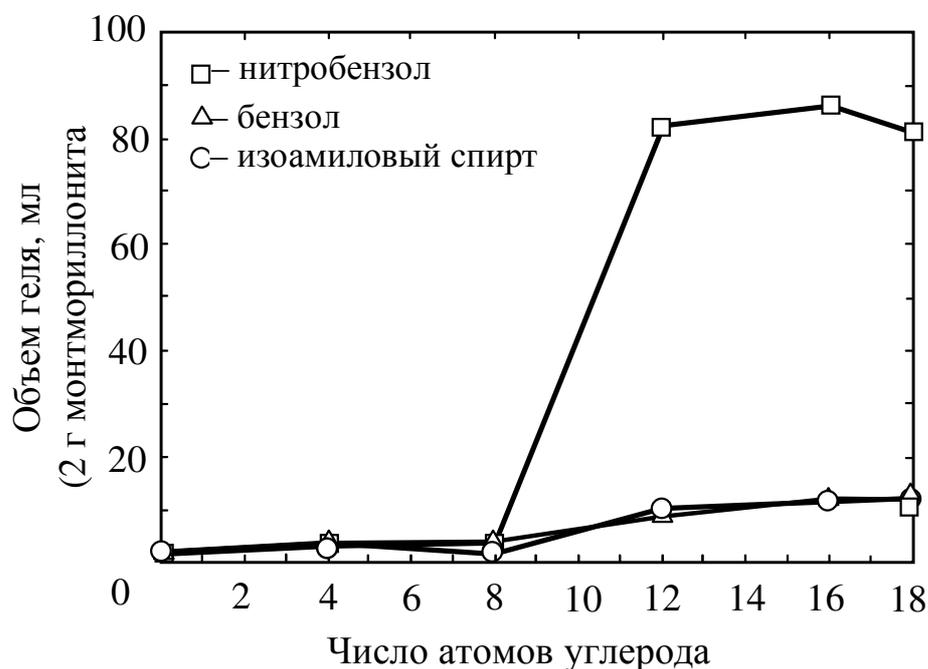


Рис. 6.5. Зависимость степени набухания органофункционализированного монтмориллонита от длины алифатической цепи радикала аммониевого катиона в органических жидкостях.

Расчет средней площади одной катионообменной позиции на поверхности основной плоскости слоистого силиката с использованием результатов исследований [273] дали значения площади одной катионообменной позиции для Нальчикита 160 \AA^2 . Таким же способом были рассчитаны и площади аммониевого катиона и нальчикита, покрытого аммониевым катионом (табл. 6.2).

Анализ данных таблицы 6.2 показывает, что межплоскостное расстояние значительно зависит от площади занимаемой аммониевым катионом. Чем больше эта площадь, тем больше значение межплоскостного расстояния (рис. 6.6). В свою очередь последнее обстоятельство будет способствовать увеличению органophilности слоистого силиката. При этом для образования органophilного характера необходимо 50 %-ное покрытие поверхности слоистого силиката.

**Результаты вычислений значений пространственного соотношения
для алкиламмониевых нальчикитов**

Число атомов углерода в алифатической части	Межплоскостное расстояние, Å	Число слоев аммониевого катиона	Рассчитанная площадь аммониевого катиона, Å ²	Рассчитанная площадь нальчикита, покрытого аммониевым катионом, %
0	11,9	0	0	0
4	14,2	1	45	28
8	14,4	1	70	44
12	24,7	2	93	58
16	24,8	2	130	81
18	24,7	2	140	87

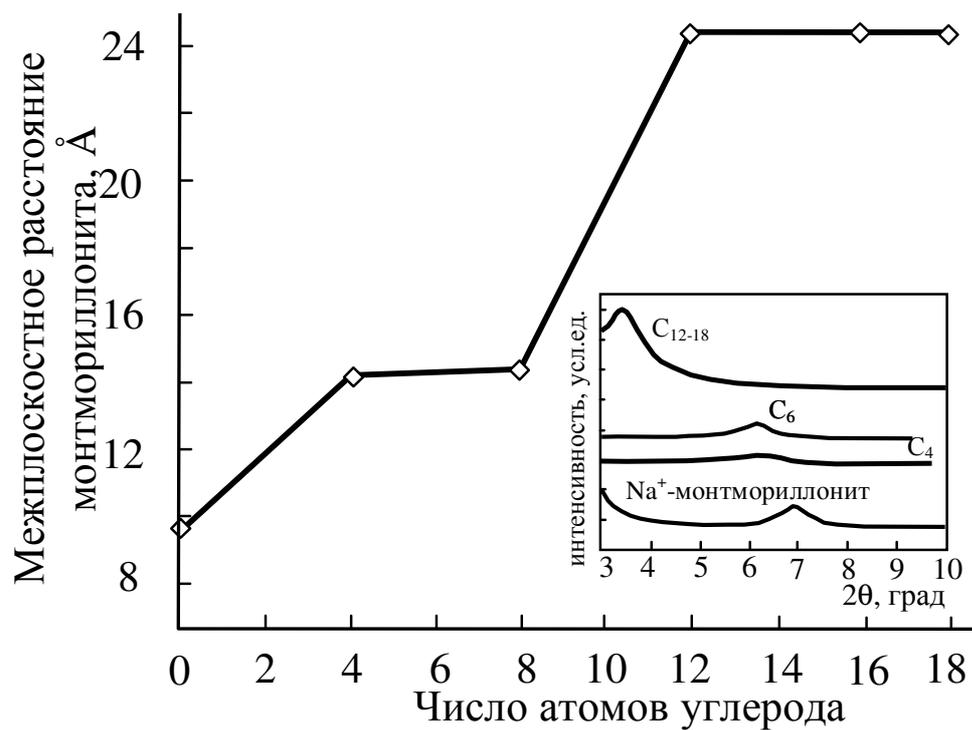


Рис. 6.6. Влияние длины цепи алифатического радикала аммониевого катиона на межплоскостное расстояние монтмориллонита

Исследование динамики изменения межплоскостного расстояния позволило определить оптимальное время органомодификации слоистого силиката (рис. 6.7, 6.8).

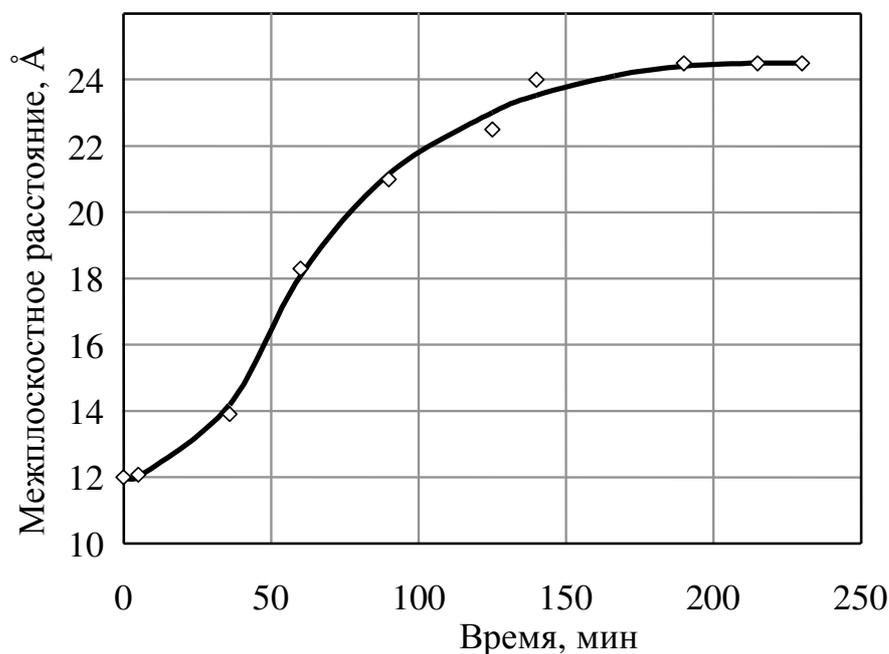


Рис. 6.7. Зависимость межплоскостного расстояния Нальчикита-М от времени модификации додецилтриметиламмоний хлоридом

Наши исследования показали, что оптимальное время модификации слоистого силиката составляет ~ 200 мин и выше. Именно при этих временных параметрах процесса модификации слоистого силиката достигается максимальное значение межплоскостного расстояния Нальчикита-М равное 24,7 Å.

Термические свойства Нальчикита-М. Как было сказано выше, органомодификация необходима для совмещения слоистого силиката с полимерной матрицей. Представляло интерес также определить прочность связи органомодификатора с пластинками слоистого силиката. Для определения прочности связи нами исследована термическая стабильность органомодифицированного слоистого силиката с помощью термогравиметрического анализа (рис. 6.9).

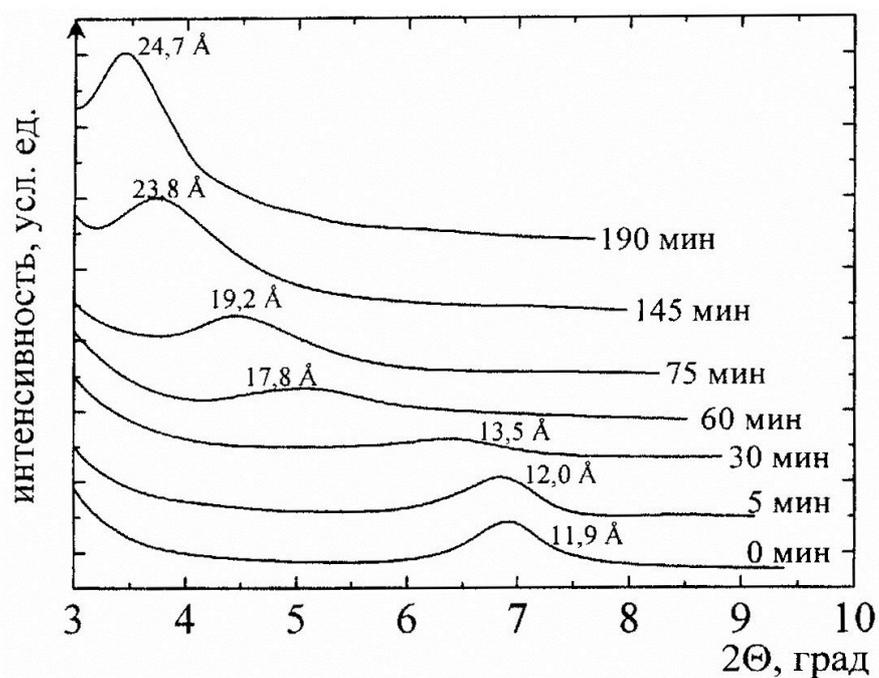


Рис. 6.8. Данные рентгено-лучевой дифракции органо-модифицированного слоистого силиката, показывающие зависимость межплоскостного расстояния нальчикита от времени органо-модификации.

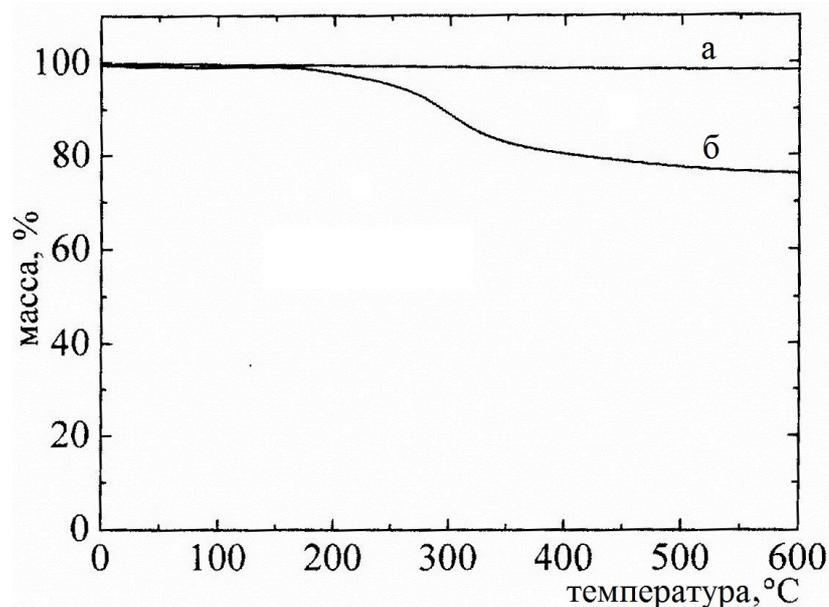


Рис. 6.9. Кривые термогравиметрического анализа:
а – нальчикит; *б* – нальчикит-М; среда – воздух

Как видно из рисунка, поведение исходного и модифицированного слоистого силиката в процессе нагревания до температуры 200 °С практически не отличается. Различие форм кривых начинается с температуры 200 °С и выше. Наблюдаемое различие объясняется тем, что при температуре выше 200 °С начинает разрушаться органическая составляющая Нальчикита-М. При этом разрушение модификатора завершается при 350-400 °С.

Из рисунка 6.10 следует, что в случае Бентонита-42 температура начала разрушения выше чем у Нальчикита-М (рис. 6.10). В Бентоните-42 модификатор термически более устойчив, благодаря его ароматической природе.

Установленные закономерности изменения формы кривых при термогравиметрическом анализе на воздухе (скорость нагрева 10°С в минуту) соответствуют результатам анализа органоглин итальянского производства модифицированных идентичными четвертичными аммонийными солями.

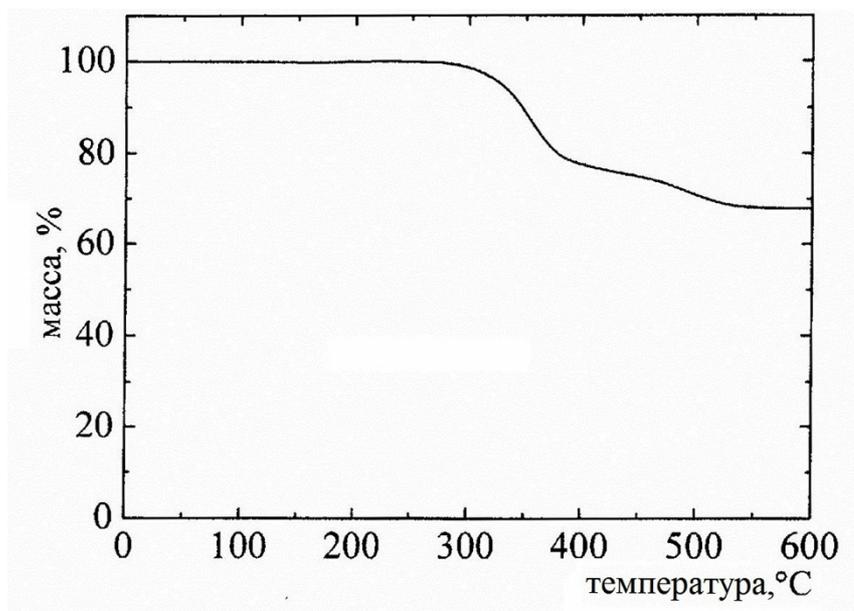


Рис. 6.10. Кривая термогравиметрического анализа бентонита-42. Среда – воздух

Стабильность Нальчикита-М в инертной среде, несколько выше чем на воздухе, что объясняется отсутствием окислительных процессов в первом случае.

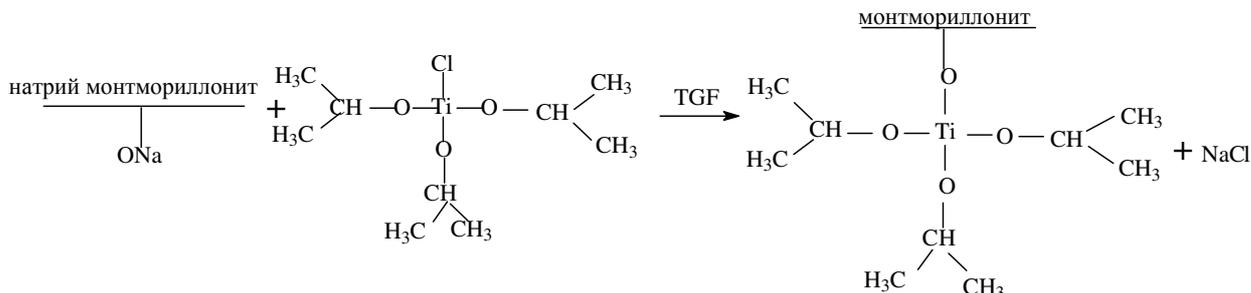
6.2. Полибутилентерефталат-слоистосиликатные нанокompозиты

Для получения полимерных нанокompозитов используют, как правило, три метода: из раствора полимера, в процессе совместного экструдирования полимера с наполнителями и в процессе синтеза полимера. Сравнение указанных методов позволяет считать, что наиболее эффективным является метод совместного экструдирования и получение нанокompозита непосредственно в процессе синтеза полимера. В последнем случае обычно образуются нанокompозиты с более высоким значением межфазной границы и лучшим распределением нанонаполнителя.

6.2.1. Синтез ПБТ-слоистосиликатных нанокompозитов на основе органо-модифицированного монтморрилонита в процессе поликонденсации

Для совмещения функций нанонаполнителя и катализатора поликонденсации нами предварительно осуществлен синтез органо-модифицированного монтморрилонита, у которого органо-модификатор химически связан-

ный с поверхностью пластины монтмориллонита является катализатором процесса поликонденсации при синтезе ПБТ.



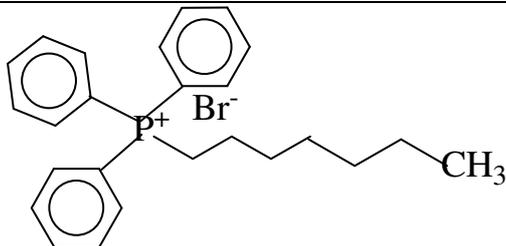
На первой стадии нанонаполнитель-катализатор вводят в реакционную массу (мономеры + комплексный катализатор) при перемешивании и температуре 60 °С в течение 30 мин. При этом нанонаполнитель-катализатор распределен в виде отдельных пластинок в объеме мономеров. Процесс переэтерификации проводили при температуре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

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

Основные закономерности синтеза исследованы при получении нанокомпозитов на основе ПБТ в присутствии тетрабутоксититана (катализатор), комплексной стабилизирующей системы [222, 231, 274-277].

Нами исследованы закономерности синтеза полибутилентерефталатсиликатных нанокомпозитов, где использовались два вида органомодифицированных слоистых силикатов: синтезированный Na⁺-монтмориллонит и промышленный органомодифицированный Na⁺-монтмориллонит (бентонит-42) (табл. 6.3).

Органомодифицированные наноразмерные слоистые силикаты

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

Перед второй стадией синтеза ПБТ, в реакционную смесь вводили рассчитанное количество органомодифицированного слоистого силиката. Затем проводили поликонденсацию при температуре 210-250 °С и остаточном давлении 0,1 мм. рт. ст. Реакцию контролировали по выходу 1,4-бутандиола.

Синтез нанокомпозитов на основе ПБТ и органомодифицированных слоистых силикатов проводили в присутствии оптимальной стабилизирующей системы, в качестве катализатора использовался тетрабутоксититан в количестве 0,075 % от количества синтезированного ПБТ. В состав стабилизирующей системы вводили Ирганокс-1010, Иргифос и гипофосфит натрия, взятых в соотношениях 0,15:0,45:0,05 %, соответственно.

Количество введенного органомодифицированного слоистого силиката и вязкостные характеристики синтезированных нанокомпозитов, представлены в табл. 6.4.

Зависимость вязкости нанокомпозитов на основе ПБТ от количества модифицированных слоистых силикатов

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

Из табл. 6.4 можно заметить, что значения характеристической вязкости ПБТ, синтезированных в присутствии органо-модифицированного слоистого силиката - «Нальчикита-М» мало зависят от количества нанонаполнителя (в пределах 1-7 %). По-видимому, это свидетельствует об отсутствии побочных реакций с участием модифицированного слоистого силиката. Использование «Бентонита - 42» при синтезе ПБТ также не привели к изменениям закономерностей процесса получения композита. «Бентонит - 42» также не оказывает заметное влияние на вязкостные характеристики полимера.

Процесс синтеза нанокомпозитного ПБТ анализировали по хроматограммам продуктов отгонки образующихся при получении полимера (рис. 6.11 (а, б)).

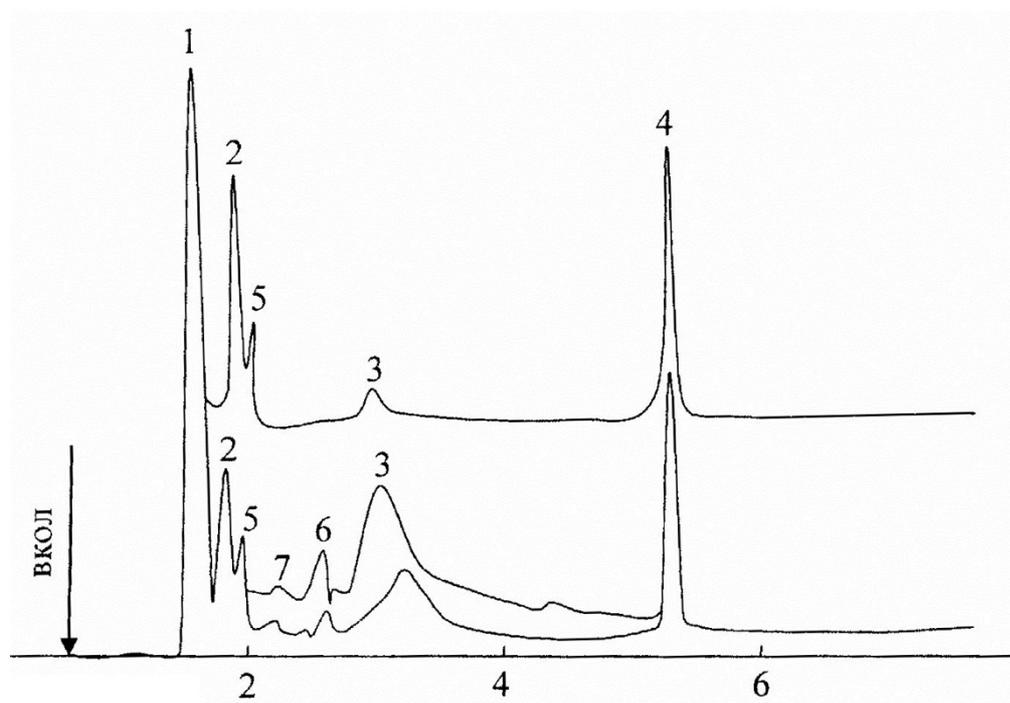


Рис. 6.11(а). Хроматографические спектры продуктов отгона, полученных при синтезе полибутилентерефталата. 1 – метанол; 2 – 1,4-бутандиол; 3 - тетрагидрофуран; 4 – нафталин (внутренний стандарт); 5, 6, 7 - неидентифицированные соединения

Как показали исследования, основным продуктом отгона является метиловый спирт. Кроме метанола, в образующихся продуктах отгона в процессе синтеза ПБТ в присутствии органомодифицированного слоистого силиката были обнаружены 1,4-бутандиол, тетрагидрофуран (табл. 6.5). На стадии поликонденсации в отгоняемых продуктах были обнаружены вода, 1,4-бутандиол, а также незначительное количество метилового спирта.

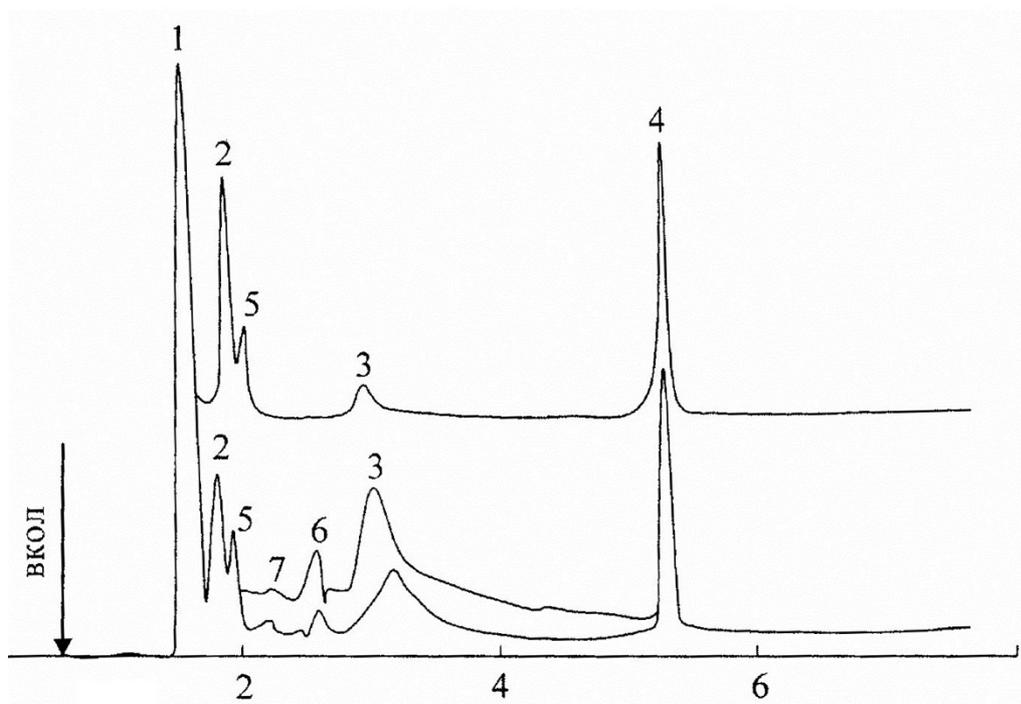


Рис. 6.11(б). Хроматографические спектры продуктов отгона, полученных при синтезе полибутилентерефталата в присутствии 1 масс. % нальчикита-М. 1 – метанол; 2 – 1,4-бутандиол; 3 - тетрагидрофуран; 4 – нафталин (внутренний стандарт); 5, 6, 7 - неидентифицированные соединения.

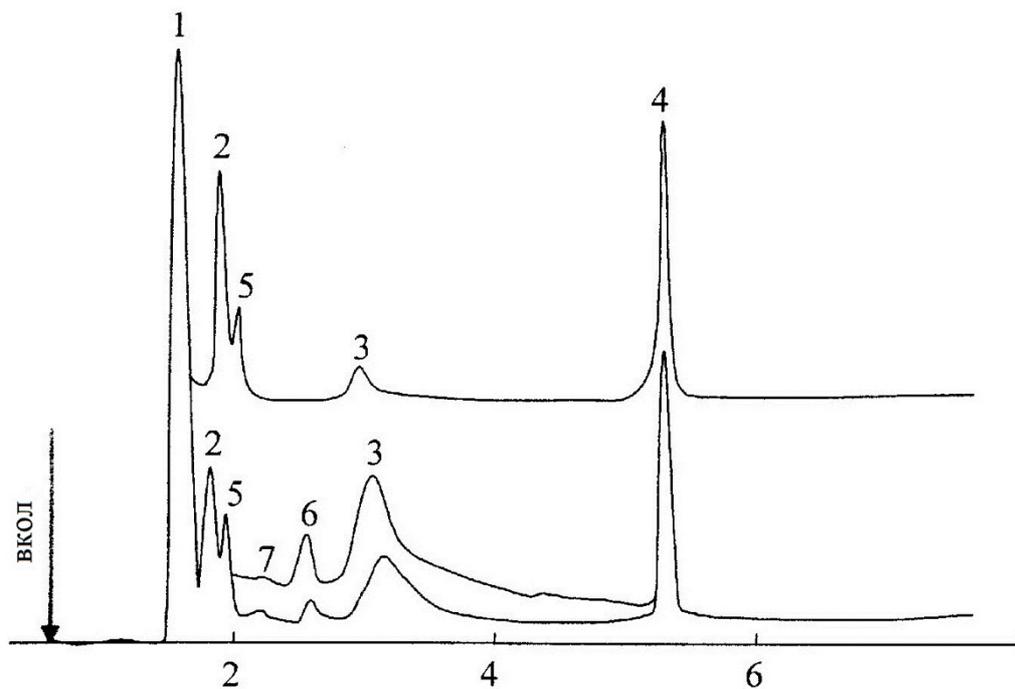


Рис. 6.11(в). Хроматографические спектры продуктов отгона, полученных при синтезе полибутилентерефталата в присутствии 5 масс. % нальчикита-М. 1 – метанол; 2 – 1,4-бутандиол; 3 – тетрагидрофуран; 4 – нафталин (внутренний стандарт); 5, 6, 7 – неидентифицированные соединения

Влияние наномодификторов на состав продуктов отгона, образующихся при синтезе ПБТ

Модификатор, %	Содержание продукта, %			
	CH ₃ OH	1,4-БД ¹	ТГФ ²	НИП ³
нальчикит-М - 0	95	1,8	0,5	0,7
нальчикит-М - 1	94	2,0	0,7	0,6
нальчикит-М - 3	96	1,6	0,5	0,4
нальчикит-М - 5	93	1,4	0,6	0,5

¹ - 1,4-бутандиол; ² - тетрагидрофуран; ³ - неидентифицированный продукт.

Как видно из таблицы, на количество и соотношение основных ингредиентов, содержащихся в продуктах отгонки, количество вводимого модификатора не оказывает заметного влияния. В свою очередь это наглядно показывает, что органомодифицированный монтмориллонит при его введении в реакционную систему во время синтеза ПБТ не нарушает активность катализатора в процессе получения полимера, т.е. ни каталитическое и не деструктивное действие не оказывает на процесс синтеза полимера.

6.2.2. Получение нанокомпозитов ПБТ/органомодифицированный монтмориллонит в процессе смешения в расплаве

Основную массу полимерных нанокомпозитов производят смешением в расплаве при переработке пластических масс с помощью экструзии. Данный метод является более технологичным и экономически выгодным. Именно данный метод в промышленности более широко используется для получения нанокомпозитных материалов.

В нашей работе нанокомпозиты на основе ПБТ и органомодифицированного монтмориллонита – нальчикита-М получали методом смешения в

расплаве с помощью смесительного аппарата типа «Брабендер» и экструзией в лабораторном двухшнековом экструдере. Процесс смешения полимера и наномодификатора проводили при температуре 250 °С в течение 15 мин со скоростью 200 об/мин. Как и в случае получения нанокompозитов в процессе синтеза, для исключения деструктивных процессов в расплав вводили стабилизирующую систему на основе ирганокса-1010, иргафоса и гипофосфита натрия. Соотношение стабилизаторов составляло 0,075:0,22:0,02 %, соответственно от массы ПБТ. По такой методике были получены нанокompозиты на основе ПБТ, Нальчикита-М и Бентонита-42, составы которых приведены в табл. 6.6.

Таблица 6.6

Составы композитов, полученных смешением в расплаве

Полимер	Модификатор	Содержание модификатора, масс. %
ПБТ	–	0
	Нальчикит-М	1
		3
		5
	Бентонит-42	1
		3
		5

Следует заметить, что количество вводимого наномодификатора (табл. 6.6) варьировали в тех же пределах, что и при получении нанокompозитов в процессе синтеза, это позволяет сравнить основные физико-химические показатели нанокompозитов, полученных в процессе синтеза ПБТ и методом смешения в расплаве.

6.2.3. Исследование свойств нанокompозитов на основе ПБТ и органо-модифицированных слоистых силикатов

Структура полибутилентерефталат-слоистосиликатных нанокompозитов. Известно, что свойства нанокompозитных материалов зависят от характера распределения наполнителя в матрице. Это в полной мере относится и к полимерным нанокompозитным материалам на основе модифицированных слоистых силикатов

Для изучения степени распределения частиц органо-модифицированных слоистых силикатов в полимерной матрице – ПБТ применяли метод рентгенолучевой дифракции. На рис. 6.12 представлены рентгенограммы нанокompозитов с различным содержанием слоистого силиката – «Нальчикита-М» и исходного силиката.

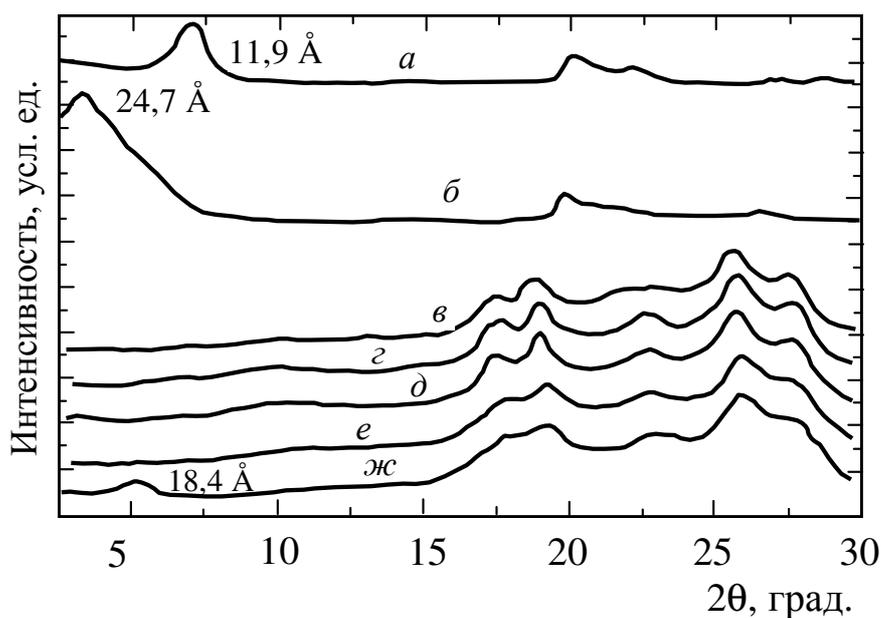


Рис. 6.12. Данные рентгенолучевой дифракции: а – нальчикит; б – нальчикит-М; полибутилентерефталаты, полученные в процессе синтеза с определенным массовым содержанием нальчикита-М: в – 0 %; г – 1 %; д – 3 %; е – 5 %; ж – 7 %.

Из рисунка 6.12 видно, что Нальчикита-М характеризуется пиком 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 $2\theta = 3,5^\circ$. Повидимому, имеет место разделение пластинок силиката на отдельные слои, что сопровождается полной эксфолиацией глины в полимерной матрице.

Дальнейшее увеличение содержания слоистого силиката негативно сказывается на распределении его в композите. Происходит частичное агрегирование слоистого силиката с выделением в отдельную фазу ($2\theta = 5,2^\circ$). В частности, при содержании нальчикита-М в ПБТ в количестве 7 масс. %, композиты содержат эксфолиированные и интеркалированные структуры, которые схематически изображены на рис. 6.13. Аналогичные результаты были получены и в случае применения в качестве наноразмерного слоистого силиката бентонита-42 (рис. 6.14).

Исследование характера распределения слоистого силиката в нанокompозитах, полученных смешением компонентов в расплаве выявило те же закономерности, что и в случае получения нанокompозита в процессе синтеза. Различие состоит лишь в том, что образование микрофаз имеет место уже при содержании слоистого силиката 5 масс. % (рис. 6.15 и 6.16).

Были проведены микроструктурные исследования с привлечением трансмиссионной электронной микроскопии (ТЭМ). Анализ результатов исследований ТЭМ позволили выявить особенности структурообразования, имеющих место в нанокompозитах на основе ПБТ и органомодифицированных слоистых силикатов (рис. 6.17 (а, б)).

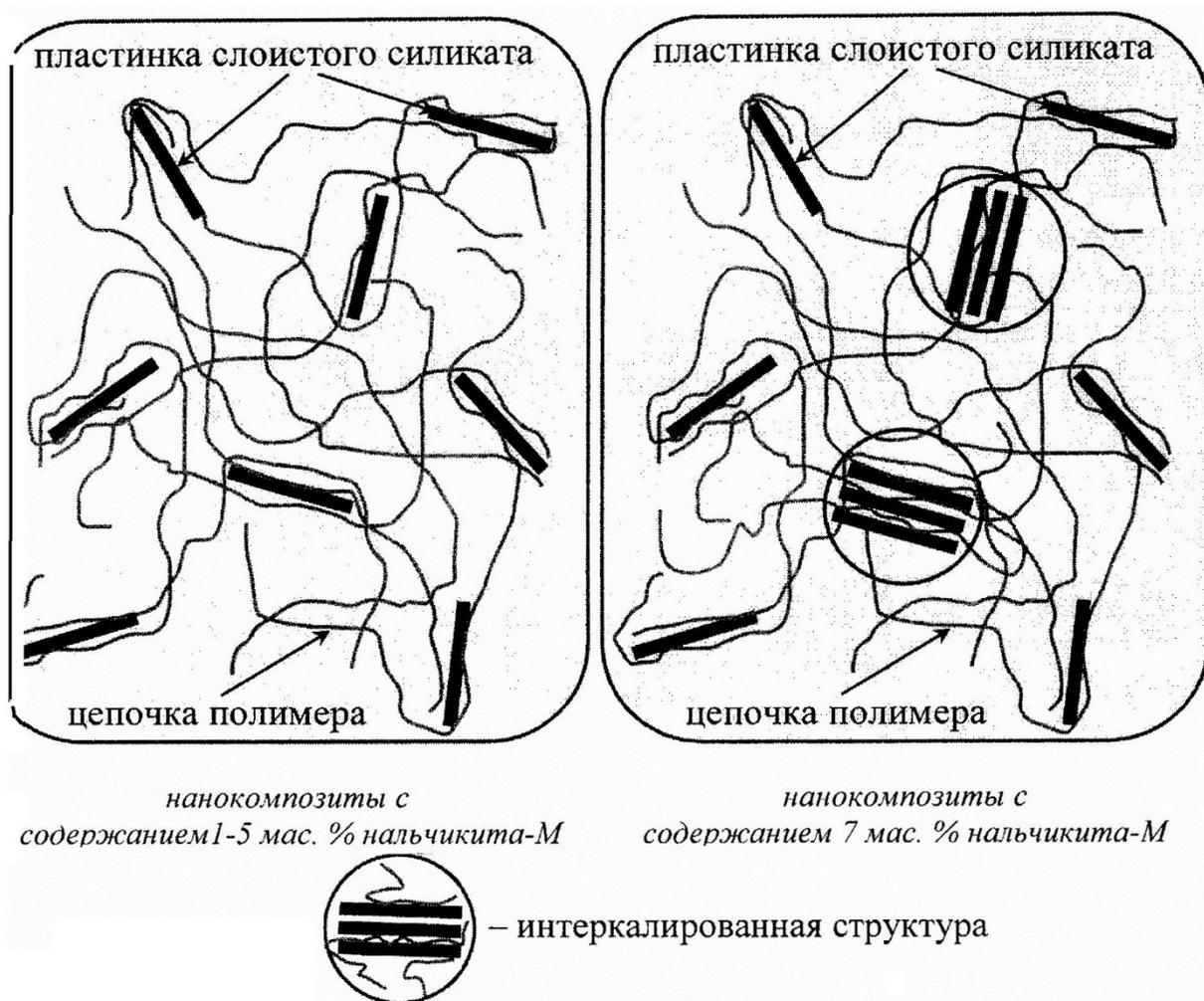


Рис. 6.13. Схематическое изображение структуры нанокмозитов на основе полибутилентерефталата и «нальчикита-М», полученных в процессе синтеза полимера.

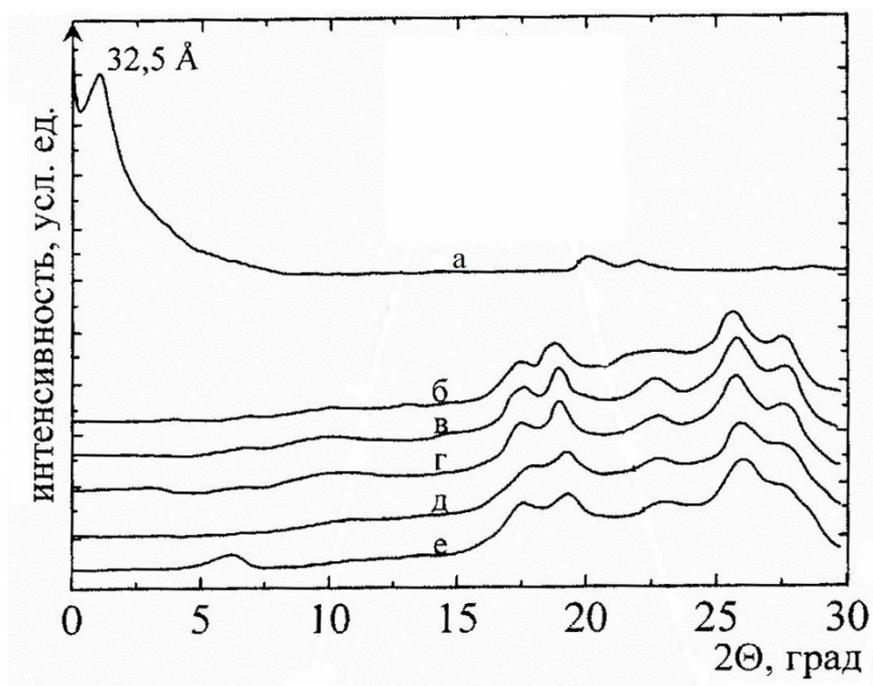


Рис. 6.14. Данные рентгенолучевой дифракции: а – бентонит-42; б – полибутилтерeftалат, полученный в процессе синтеза с x % содержанием бентонита-42: в – 0 %; г – 1 %; д – 3 %; е – 5 %.

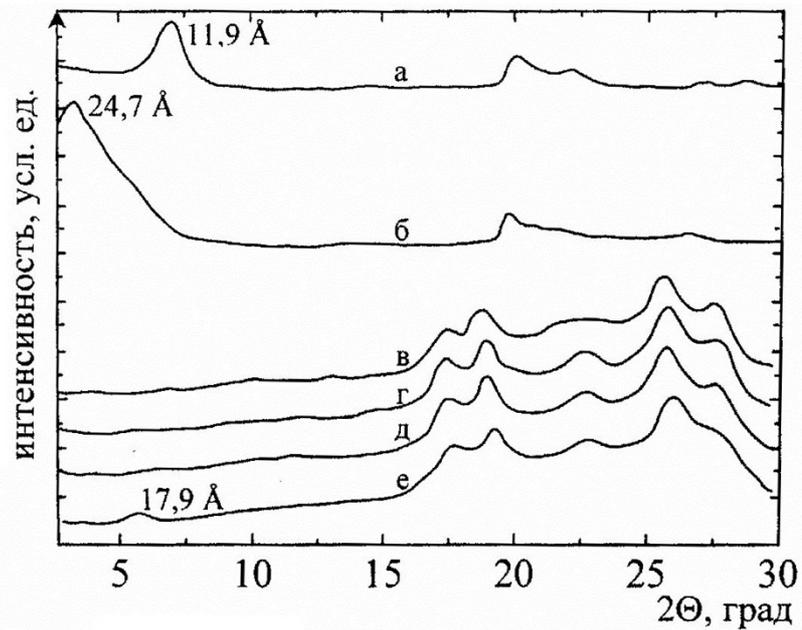


Рис. 6.15. Данные рентгенолучевой дифракции: а – нальчикит; б – нальчикит-М; в-г – полибутилтерефталат, полученный в процессе смешения в расплаве с x % нальчикита-М: в – 0 %; г – 1 %; д – 3 %; е – 5%

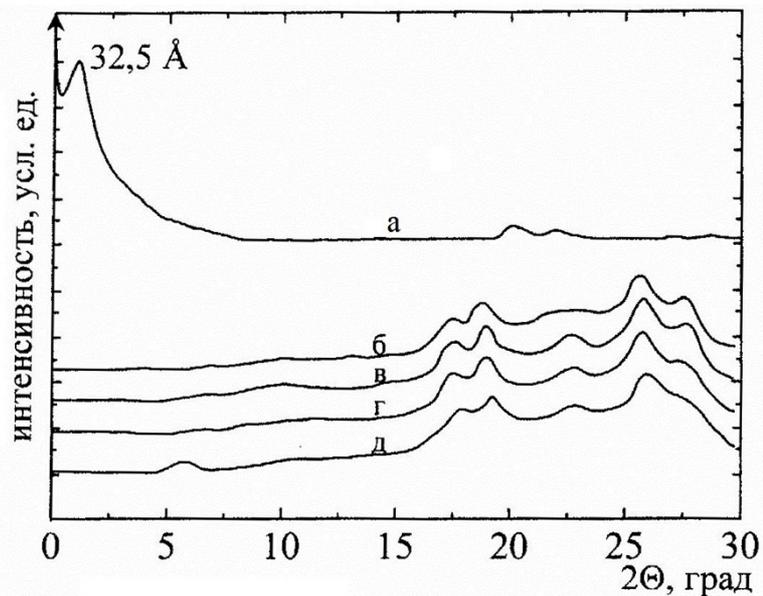


Рис. 6.16. Данные рентгенолучевой дифракции: а – нальчикит; б – нальчикит-М; в-г – полибутилтерефталат, полученный в процессе смешения в расплаве с x % нальчикита-М: в – 0 %; г – 1 %; д – 3 %; е – 5%.

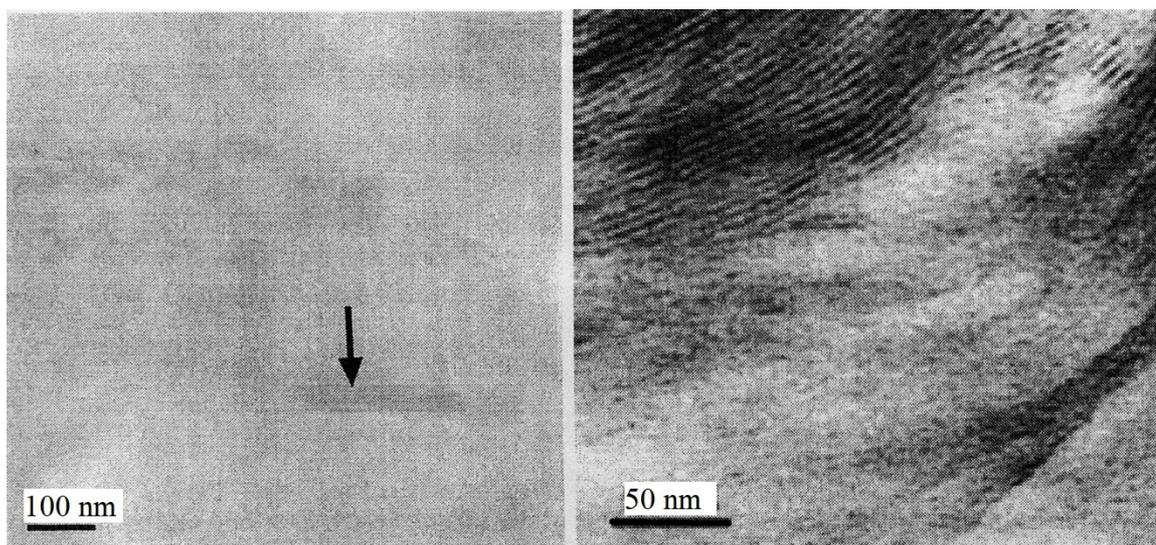


Рис. 6.17(а). Поверхности нанокompозита с содержанием 3 масс. % нальчикита-М. Микрофотографии получены трансмиссионной электронной микроскопией

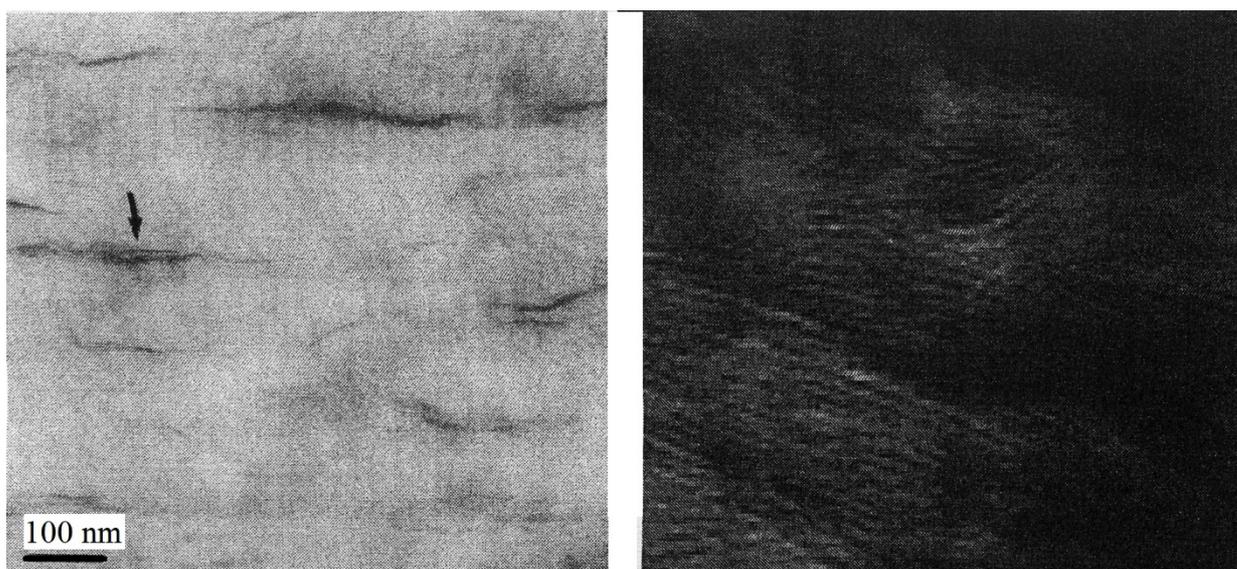


Рис. 6.17(б). Поверхности нанокompозита с содержанием 7 масс. % нальчикита-М. Микрофотографии получены трансмиссионной электронной микроскопией

Из микрофотографий следует, что при содержании слоистого силиката в нанокompозите 3 масс. % имеет место образование однородной структуры (отсутствует фазовое разделение матрица - наполнитель). При содержании наномодификатора в композите выше 5%, имеет место появление в нанокompозите упорядоченной структуры слоистого силиката в виде отдельной фазы, проявляющаяся контрастными полосами на фоне остальной микроструктуры.

Проведенные исследования позволили установить оптимальные составы нанокompозита на основе ПБТ и органо-модифицированного слоистого силиката – Нальчикита-М. Значение оптимального количества наномодификатора несколько выше при введении последнего в процессе смешения в расплаве.

Физико-механические свойства. Известно что, введением различных наполнителей в полимеры добиваются изменение тех или иных физико-химических, эксплуатационных характеристик материалов. Нами исследованы некоторые физико-химические свойства нанокompозитов, полученных в процессе висотемпературного синтеза ПБТ в расплаве. В табл. 6.7 приведены результаты механических испытаний нанокompозитов ПБТ/органо-модифицированный слоистый силикат.

Из табл. 6.7. следует, что прочность и модуль упругости нанокompозитов на основе ПБТ и органо-модифицированных слоистых силикатов заметно выше аналогичных свойств исходного полимера. Рост прочностных показателей наблюдается при введении слоистого силиката до 5% масс. Затем имеет место тенденция к снижению прочностных свойств нанокompозитов. Несмотря на это прочностные характеристики у нанокompозитов выше, чем у исходного полимера.

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

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

Таким образом, имеет место корреляция «структура – свойства» нанокompозитов. Оптимальной структуре отвечают высокие механические свойства. Объяснение этому явлению кроется во взаимодействии полимерной матрицы и поверхности частиц слоисто-силикатного наполнителя, благодаря чему формируется новая менее дефектная структура матрицы, отличная от той, где отсутствует наноразмерный наполнитель. Повышение прочностных свойств нанокompозитов наблюдается до достижения 5% масс.

Для сравнения были исследованы и физико-механические свойства нанокompозитов, полученных методом смешения исходного полимера с наномодификтором в расплаве. Прочностные свойства приведены в табл. 6.8.

**Прочность при растяжении и модуль упругости ПБТ и нанокомпозитов
на его основе**

Состав нанокомпозита		Свойства	
		Предельная прочность, МПа	Модуль упругости, ГПа
ПБТ + + нальчикит-М	0	49	1,88
	1	58	2,20
	3	72	2,42
	5	70	2,47
ПБТ + + бентонит-42	1	59	2,19
	3	71	2,41
	5	69	2,46

Из таблицы 6.8 следует, что, введение в ПБТ наномодификатора в количестве до 3 % приводит к получению нанокомпозитов с высокими значениями прочностных характеристик. Дальнейшее повышение содержания модификатора приводит к снижению прочности. Следует отметить, что нанокомпозиты, полученные двумя способами: в процессе двухстадийного синтеза ПБТ и смешением полимера и наномодификатора в расплаве, по своим механическим характеристикам достаточно близки при содержании слоистого силиката в количестве до 3 масс. %. Однако при сравнении нанокомпозитов, содержащих органомодифицированный слоистый силикат выше 3 масс. %, обнаруживается, что прочностные показатели материала, полученного в процессе двухстадийного синтеза полимера, выше. По-видимому, это обусловлено тем, что в процессе синтеза полимера возникает наиболее благоприятное условие для формирования эксфолированной структуры. В частности, в процессе синтеза полимера исходные мономерные вещества в силу своих небольших размеров могут проникнуть в межслоевое пространство слоистого силиката. Проникшие мономеры, участвуя в реакциях образования и роста макромолекул полимера, раздвигают пластины слоистого силиката. В конеч-

ном итоге такое расположение пластин может создать благоприятные условия для формирования эксфолиированной структуры. Кроме того, вязкость реакционной массы в реакторе значительно отличается от вязкости расплава полимера, она меньше в процессе синтеза. Эти обстоятельства способствуют формированию надмолекулярной структуры нанокompозитов, которая представляет собой равномерное распределение пластин слоистого силиката в полимерной матрице в эксфолиированном виде. Последнее формирует прочностные свойства нанокompозита, полученного в процессе синтеза.

6.2.4. Термостойкость ПБТ-слоистосиликатных нанокompозитов

При разработке полимерных материалов для повышения термических характеристик часто используют различные добавки – стабилизаторы органического и неорганического происхождения. Органомодифицированные слоистые силикаты, полученные в работе используются в качестве модификатора, также будут оказывать воздействие на термические свойства полимерной матрицы. Ранее было установлено, что благодаря модификации частиц глины органическими модификаторами достигается его хорошее совмещение с полимерной матрицей - ПБТ. Слоистый силикат распределен таким образом, что отдельные его пластины разведены полимерными слоями исключая их взаимодействие. Конечный материал представляет собой хорошо распределенную глину в полимерной матрице (так называемый интеркалированный нанокompозит).

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

под давлением и экструзии.

На рис. 6.18-6.21 представлены ТГА кривые нанокomпозитов на основе ПБТ и органо-модифицированного слоистосиликатного наполнителя – «нальчикита-М» и бентонита -42.

Анализ термограмм (рис. 6.18) показывает, что все композиты, полученные в процессе синтеза практически устойчивы до 400 °С. При этом исходный ПБТ начинает заметно деструктировать при температуре выше 370 °С. Органо-модифицированный монтмориллонит теряет модификатор при температурах выше 200 °С (кривая 1), что указывает на его прочную химическую связь с неорганической составляющей.

Следует отметить, что введение нальчикита-М в ПБТ не только смешивает температуру начала деструкции полимера, но приводит к заметному образованию коксового остатка (табл. 6.9).

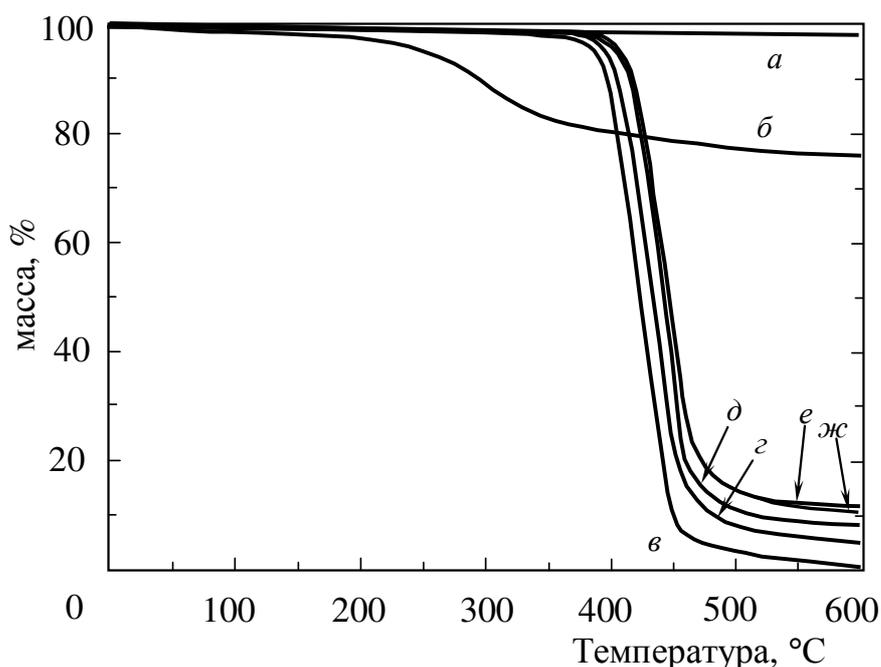


Рис. 6.18. Термогравиметрические кривые композитов: а – нальчикита; б – нальчикита-М; в – полибутилентерефталата; г, д, е, ж – нанокomпозитов с х масс. % содержанием нальчикита-М, полученных в процессе синтеза: г – 1%; д – 3%; е – 5%; ж – 7%.

В табл. 6.9 приведены эмпирические константы, рассчитанные из кривых ТГА. Анализ образцов выполнялся на воздухе (скорость нагрева 5

град/мин).

Из таблицы видно, что исходный ПБТ практически разрушается полностью без образования коксового остатка. Полимеры, содержащие наноразмерный слоистый силикат разрушаются с образованием коксового остатка. При этом повышение коксового остатка происходит по мере увеличения содержания нанонаполнителя вплоть до 5% масс. Увеличение коксового остатка можно объяснить сложным характером процесса термоокислительной деструкции, которая протекает в полимере в присутствии нальчикита-М. При этом, пластины нальчикита-М могут препятствовать выходу летучих веществ, образующихся при термоокислительной деструкции полимера. Наряду с этим, наномодификатор вполне может препятствовать и диффузии кислорода в полимерную матрицу, т.е. процессы термоокислительной деструкции в объеме полимерной матрицы будут проходить в условиях дефицита кислорода голодания и значительно медленнее. Реализация указанных обстоятельств приводит к образованию значительного количества кокса, что мы и наблюдаем. Выше 5% имеет место тенденция к уменьшению термостойкости композитов. Очевидно, при большем содержании органомодифицированного слоистого силиката в ПБТ происходит неравномерное распределение частиц добавки, а также степень эксфолиации частиц меньше.

Таблица 6.9

Некоторые эмпирические константы, найденные из кривых ТГА 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

Следует отметить, что при использовании в качестве модификатора бентонита-42 при получении нанокомпозитов в процессе синтеза ПБТ, ход кривых термограмм ТГА практически не отличается от таковых для нанокомпозитов, полученных в присутствии нальчикита-М (рис. 6.19). Барьерные свойства сильнее выражены в случае использования нальчикита-М, что выражается в более высоких значениях температуры начала разложения и коксового остатка. В таблице 6.10 представлены 5 % потери массы и коксовые остатки при использовании в качестве нанонаполнителя Бентонита-42

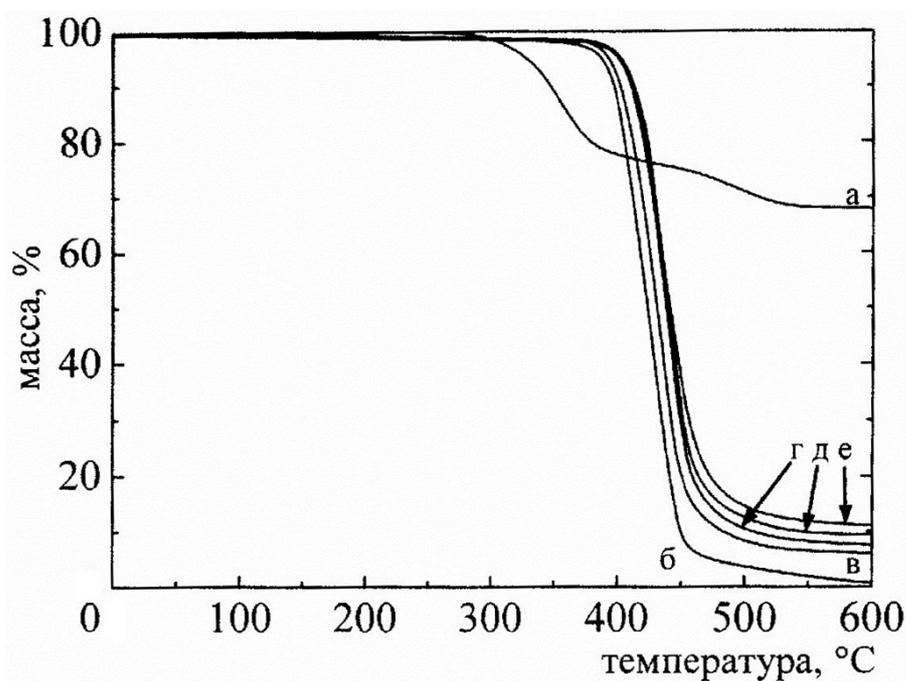


Рис. 6.19. Термогравиметрические кривые: а – бентонита-42; б – полибутилтерефталата; в, г, д, е – нанокомпозитов с x масс. % содержанием Налъчикита-М, полученных в процессе синтеза: в – 1%; г – 3%; д – 5%; е – 7%

Анализ рис. 6.18 и 6.19, а также табл. 6.9 и 6.10 показывает, что как и в случае прочностных свойств, где их максимум наблюдается при 5 % масс. нанонаполнителя, имеет место та же тенденция и в случае термостойкости. Температура 5 % потери массы достигает своего максимума при содержании органомодифицированного слоистого силиката в количестве 5 %.

Ранее в работе отмечалось, что нанокомпозиты также получены смешением исходного полимера - ПБТ и органомодифицированного слоистого силиката в расплаве. Интерес представлял сравнение термических свойств

нанокompозитов, полученных разными способами: в процессе синтеза и в расплаве. В связи с этим нанокompозиты, полученные в расплаве также были подвергнуты термогравиметрическому анализу. Термограммы ТГА нанокompозитов, полученных с использованием модификаторов – нальчикита-М и бентонита-42 приведены на рис. 6.20 и 6.21.

Таблица 6.10

Результаты ТГА образцов ПБТ и нанокompозитов на основе бентонита-42, полученных в процессе синтеза

Бентонит-42, масс.%	Температура 5% потери массы, °С	Величина коксового остатка, %*
0	370	0
1	390	6
3	395	7
5	395	9
7	393	11

Как видно из рисунков, деструктивные процессы нанокompозитов, полученных смешением в расплаве, начинаются при более низких температурах, чем в случае нанокompозитов, полученных в процессе синтеза. Так, в табл. 6.11 приведены значения коксового остатка нанокompозитов и температуры начала деструкции (табл. 6.11). Как видно из таблицы, коксовый остаток нанокompозитов, полученных в расплаве, выше, чем у исходного полимера – ПБТ. При увеличении содержания органомодифицированного слоистого силиката в полимере, происходит и рост коксового остатка. Это обусловлено тем, что, во-первых, слоистый силикат сам может образовывать определенное количество кокса, и во-вторых, частицы слоистого силиката будут способствовать процессу образования кокса в результате деструкции полимера.

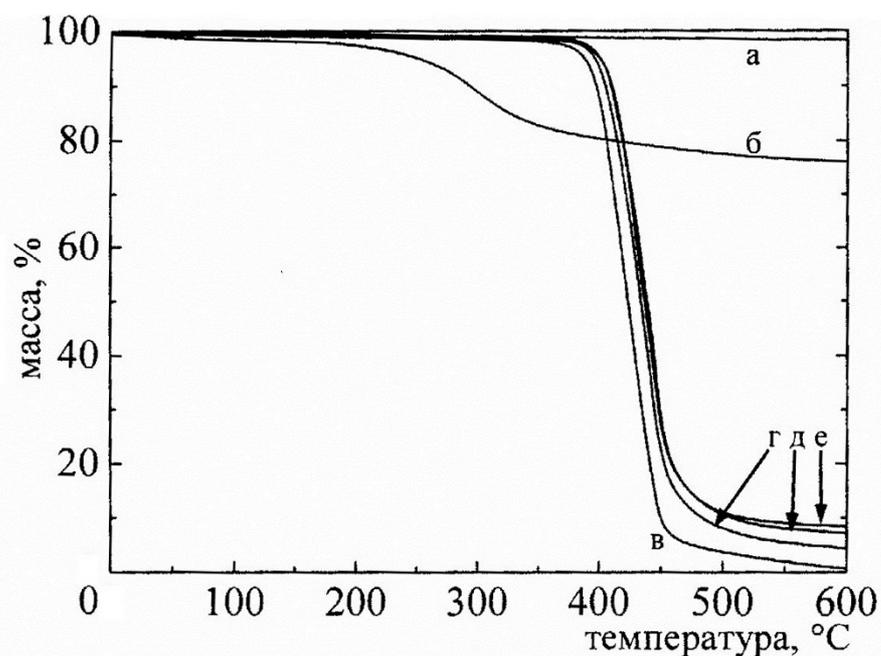


Рис. 6.20. Термогравиметрические кривые: а – нальчикита; б – нальчикита-М; в – полибутилентерефталата; г, д, е – наноконпозитов с x масс. % содержанием Нальчикита-М, полученных в процессе совмещения в расплаве: г – 1 %; д – 3 %; е – 5 %.

Как видно из результатов ТГА наноконпозитов, которые получены смешением в расплаве (табл. 6.11), последние по термостойкости уступают аналогичным показателям конпозитов, полученным в процессе синтеза. Такое различие термических свойств наноконпозитов, полученных различными методами, можно объяснить исходя из структуры материала. В частности, структурные особенности наноконпозитов определяются степенью эксфолиации частиц органомодифицированного слоистого силиката. Чем выше степень эксфолиации частиц наномодификатора, тем более высокие значения термических свойств наноконпозитов. Следовательно, для наноконпозитов, полученных в процессе синтеза, степень эксфолиации частиц модификатора выше.

Повышенная степень эксфолиации частиц наномодификатора можно объяснить тем, что в процессе синтеза проникновение макромолекул (мономеров, олигомерных молекул) между пластинками слоистого силиката и раздвижение их происходит легче и быстрее. В случае получения наноконпозитов в расплаве такого проникновения макромолекул в силу их громоздкости

происходит значительно тяжелее и медленнее. Эти рассуждения косвенно подтверждают результаты рентгеноструктурного анализа, которые были приведены выше.

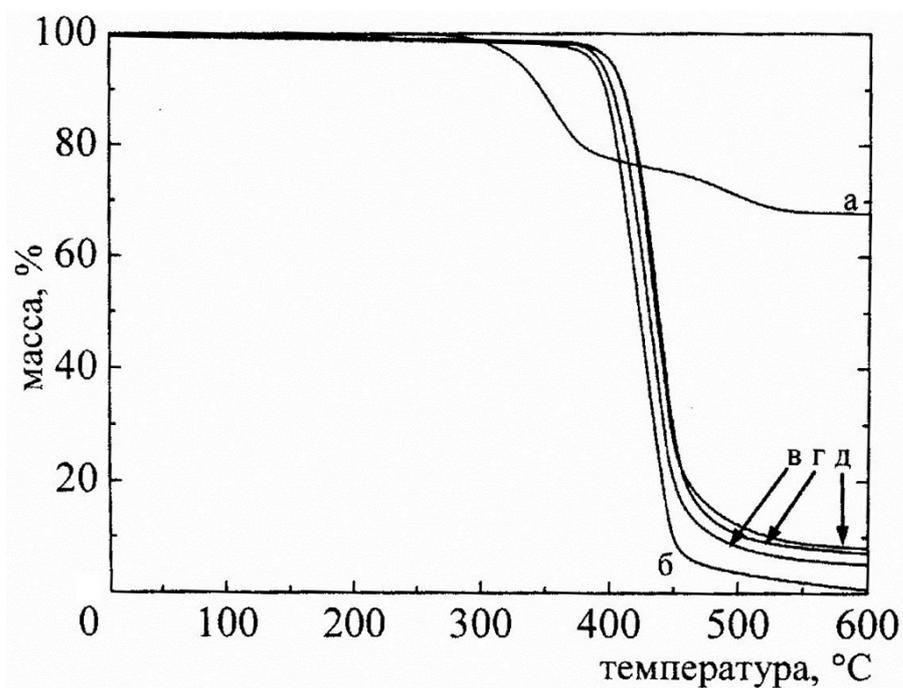


Рис. 6.21. Термогравиметрические кривые: а – бентонита; б – полибутилентерефталата; в, г, д – нанокомпозитов с содержанием x масс. % Бентонита-42, полученных в процессе совмещения в расплаве: в – 1 %; г – 3 %; д – 5 %.

Таблица 6.11

Результаты ТГА нанокомпозитов

Нальчикит-М, масс. %	Температура начала деструкции, °C	Величина коксового остатка, %
0	370	1
1	390	4
3	390	7
5	390	8
Бентонит-42, масс. %		
0	370	1
1	390	5
3	395	7
5	390	8

Следовательно, при получении нанокompозитов в процессе синтеза достигается более высокая степень распределения частиц слоистого силиката, и как следствие, превалирует структура с эксфолиированной формой.

Следует отметить, что полученные результаты ТГА косвенно подтверждают исследования термостабильности расплава нанокompозитов. Так, в табл. 6.12 приведены результаты исследований термоокислительной стабильности расплавов полибутилентерефталат-слоистосиликатных нанокompозитов.

Таблица 6.12

Термостабильность расплавов полибутилентерефталат-слоистосиликатных нанокompозитов

Состав композита	ПТР _{5,+} г/10мин	ПТР _{15,++} г/10мин	ПТР ₃₀₊₊₊ , г/10мин	K _{15/5++++}	K _{30/5+++++}
ПБТ	12,8	16,6	20,3	1,30	1,58
ПБТ + 1% нальчикит-М	14,2	16,0	16,2	1,13	1,14
ПБТ + 3% нальчикит-М	13,7	13,9	15,8	1,01	1,15
ПБТ + 5% нальчикит-М	16,5	17,1	17,2	1,04	1,04
ПБТ + 7% нальчикит-М	16,1	16,4	17,1	1,02	1,06

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

Как видно из таблицы, термоокислительная стабильность расплавов нанокompозитов значительно превосходит аналогичные показатели исходного полимера. Такое поведение нанокompозитов можно объяснить следующим образом. Учитывая, что превалирующими процессами при ДТГА и выдержке полимера в состоянии расплава в канале прибора (при определении ПТР) является термоокислительная деструкция нанокompозита, то снижение скоро-

сти этого процесса связано со структурными факторами, вызванными присутствием наноразмерных пластин слоистого силиката. В присутствии глин, вероятно, существенно 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 собой более плотную упаковку макромолекул, чем матрица.

Следовательно, введение небольших количеств органо-модифицированного слоистосиликатного нанонаполнителя, до 5 масс. % в ПБТ оказывает не только модифицирующее влияние на основные физико-механические свойства, но и термостабилизирующее действие, что позволяет говорить о ней, как о многофункциональной добавке.

Исходя из того, что органо-модифицированная глина оказывает значительное модифицирующее влияние на ПБТ, интересно было определить, окажет ли данная добавка такое же воздействие на блоксополимеры (БСП), синтезированные в работе на основе ПБТ и политетраметиленоксида (ПТМО).

6.3. Синтез и некоторые свойства нанокompозитов на основе БСП

6.3.1. Получение нанокompозитов на основе БСП и органо-модифицированного слоистого силиката

Синтез БСП и нанокompозитов осуществляли в аналогичных условиях получения полиэфирных термоэластопластов на основе ПБТ и ПТМО. Синтез проводили по реакции поликонденсации в две стадии, последовательно проводя реакцию переэтерификации и реакцию сополиконденсации продуктов, полученных на первых стадиях процесса.

Получение БСП композита в процессе синтеза самого сополимера заключается в интеркалировании мономера в слои глины. При этом мономеры мигрируют сквозь галереи органо-модифицированной глины (в межслоевое пространство), и полимеризация происходит внутри слоев [278]. При использовании этого метода должны получаться наиболее удовлетворительные ре-

зультаты по степени распределения частиц глины в полимерной матрице. Это означает, что расслоению глины способствует рост полимерной цепи.

В зависимости от степени распределения пластинок глины в сополимере различают интеркалированную и эксфолированную структуру нанокомпозитов (рис. 6.22). При этом надо заметить, что пластинки глины обладают некоторой гибкостью.

Нанокомпозиты демонстрируют существенное изменение свойств по сравнению с ненаполненными полимерами. Как показано в работах [279-284], введение в полимерную матрицу – БСП модифицированных слоистых силикатов в количестве 2-10 масс. % приводит к изменению механических свойств (прочность на растяжение, сжатие, изгиб); барьерных свойств (проницаемость и стойкость к воздействию растворителей); оптических свойств и т.д.

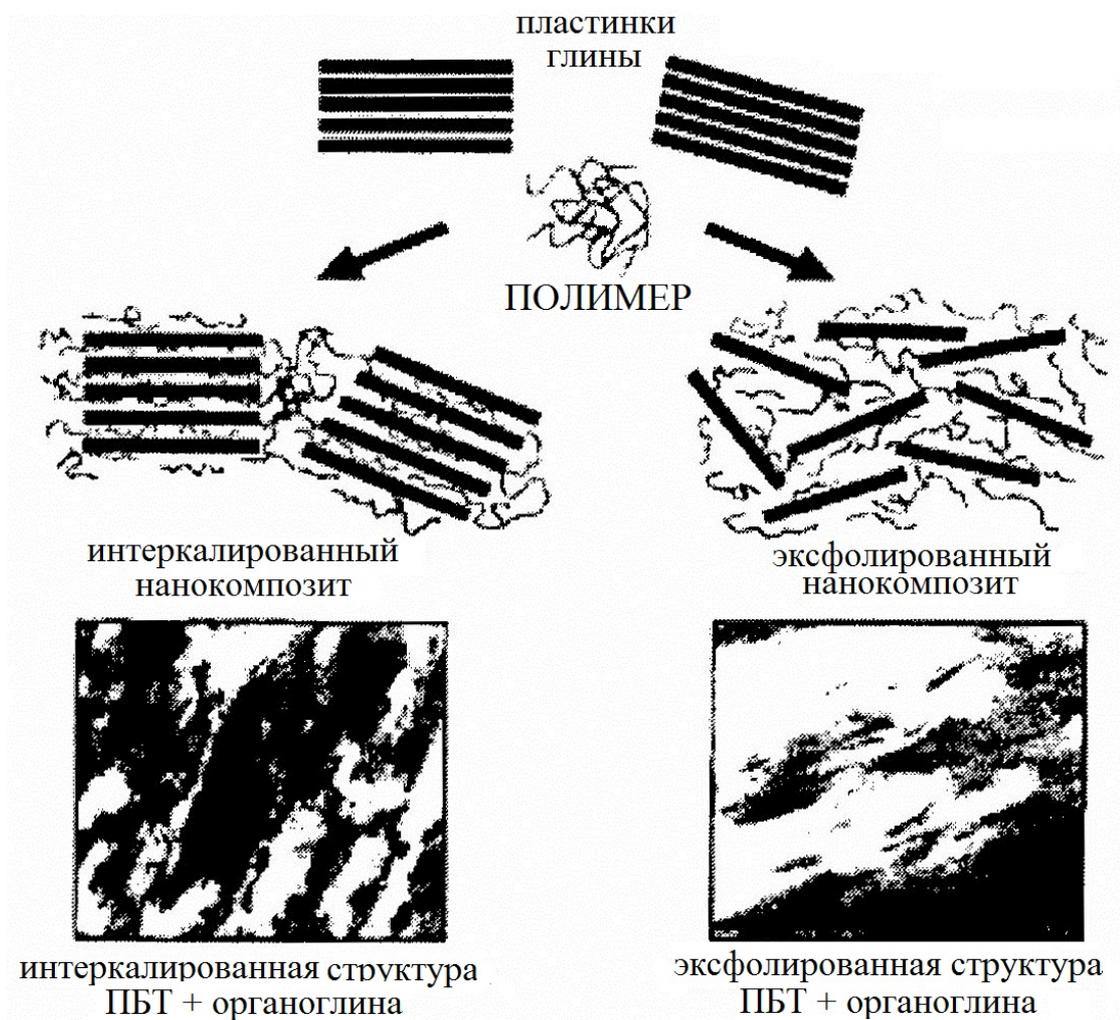


Рис. 6.22. Формирование интеркалированной и эксфолированной структуры композитов

Кроме указанных показателей, происходит повышение ударной прочности и существенное улучшение других физико-механических свойств при почти неизменной плотности.

Использование органоглины в качестве добавки в блоксополимеры повышает температуру деструкции, упругость, прочность на разрыв. В нанокompозитах наблюдается широкий комплекс барьерных свойств [285].

Формирование нанокompозита протекает через ряд промежуточных стадий (рис. 6.23) [286]. Вначале наблюдается образование тактоида – сополимер окружает агломераты органоглины (первая стадия). На второй стадии происходит проникновение сополимера в межслойное пространство органоглины. Это приводит к раздвижению слоев до 2-3 нм. На третьей стадии, при дальнейшем росте расстояния между слоями наблюдается частичное расслоение и дезориентация слоев органоглины. Эксфолиация или расслоение происходит при раздвижении слоев глины до 8-10 нм и более.

Практически в сополимерных нанокompозитах, синтезированных подобным образом, могут присутствовать все указанные структуры, что определяется степенью распределения органоглины в полимерной матрице. Расслоенная (эксфолиированная) структура является результатом высокой степени распределения органоглины. При избытке органоглины и плохом диспергировании возможно образование агломератов частиц органоглины в полимерной матрице, что подтверждается методом рентгеноструктурного анализа [286]. Свойства полученных нанокompозитов напрямую зависят от степени распределения глины.

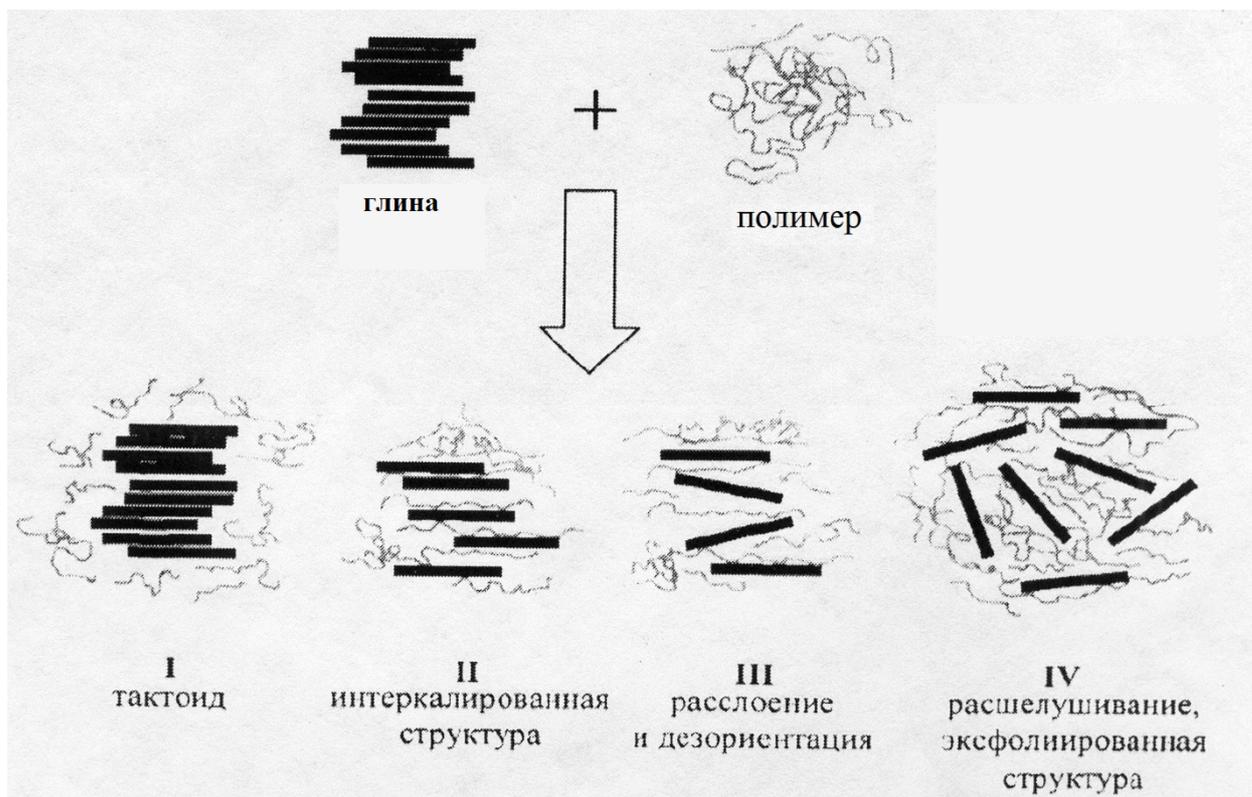


Рис. 6.23. Схема образования полимерного нанокompозита

Получение нанокompозитов на основе БСП и органоглины осуществляли в реакторе в процессе синтеза сополимера, в которую вводили органо-модифицированный монмориллонит и тетрабутоксититана в качестве катализатора (рис. 6.24).

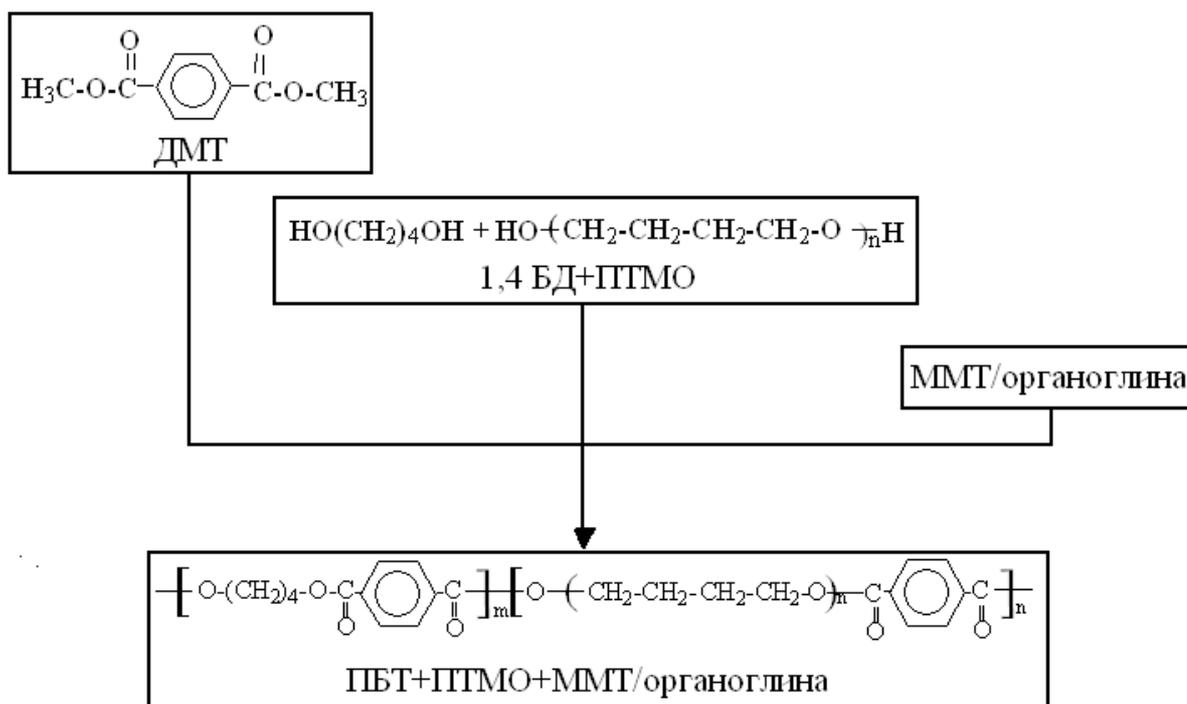


Рис. 6.24. Схема синтеза ПБТ+ПТМО+ММТ/органоглина

Реакционную смесь нагревали в токе инертного газа при 210 °С в течение 2-х часов при постоянном перемешивании. Выделяющийся в процессе реакции метанол удаляли из реакционной среды. Затем реакционную смесь нагревали при остаточном 0,3-0,4 мм. рт. ст. при 250 °С 3 часа, в течение которого происходил отгон остаточного метанола и избытка 1,4-бутандиола.

Полученные нанокompозиты БСП + ММТ сушили при температуре 100 °С под вакуумом ~ 2 часа.

6.3.2. Исследование термических свойств нанокompозитов на основе БСП и органофицированного слоистого силиката

Для определения степени влияния органоглины на термические свойства нанокompозитов БСП + органоглина, были изучены термические свойства ПБТ, ПБТ/ПТМО и ПБТ/ПТМО+ММТ. Также было исследовано влияние органоглины на теплостойкость БСП. Так, из рисунка 6.26 видно заметное повышение теплостойкости блоксополимера уже при малом содержании ор-

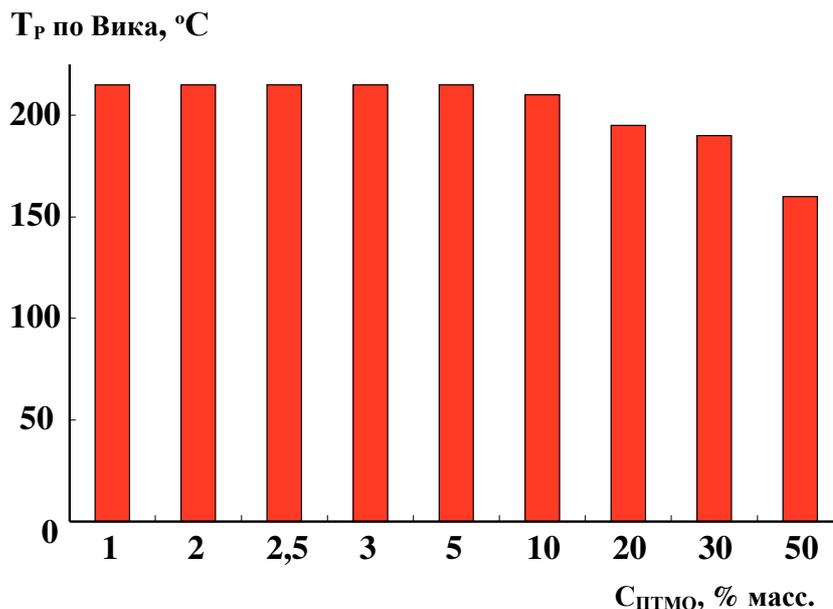


Рис. 6.25. Зависимость теплостойкости блок-сополимеров от содержания блока ПТМО

Введение органоглины в количестве от 1 до 7 масс. % в БСП - ПБТ/ПТМО приводит к увеличению теплостойкости по Вика на 11-17 °С. Повышение теплостойкости может быть результатом того, что в самой органо-модифицированной глине до температуры порядка 300 °С никаких структурных изменений не происходит. Химическая связь между атомами кремния и кислорода является прочной (энергия силоксановой связи Si-O равна 89,3 ккал/моль). Поэтому теплостойкость слоистосиликатных сополимеров достаточно высока. По-видимому, роль органоглины в этом случае заключается в видоизменении надмолекулярной структуры полимерной матрицы. Также надо иметь в виду, что простые олигоэфир в БСП могут играть роль органо-модификатора, что также будет способствовать усилению адгезионно-го взаимодействия между полимерной матрицей и пластинами слоистого силиката.

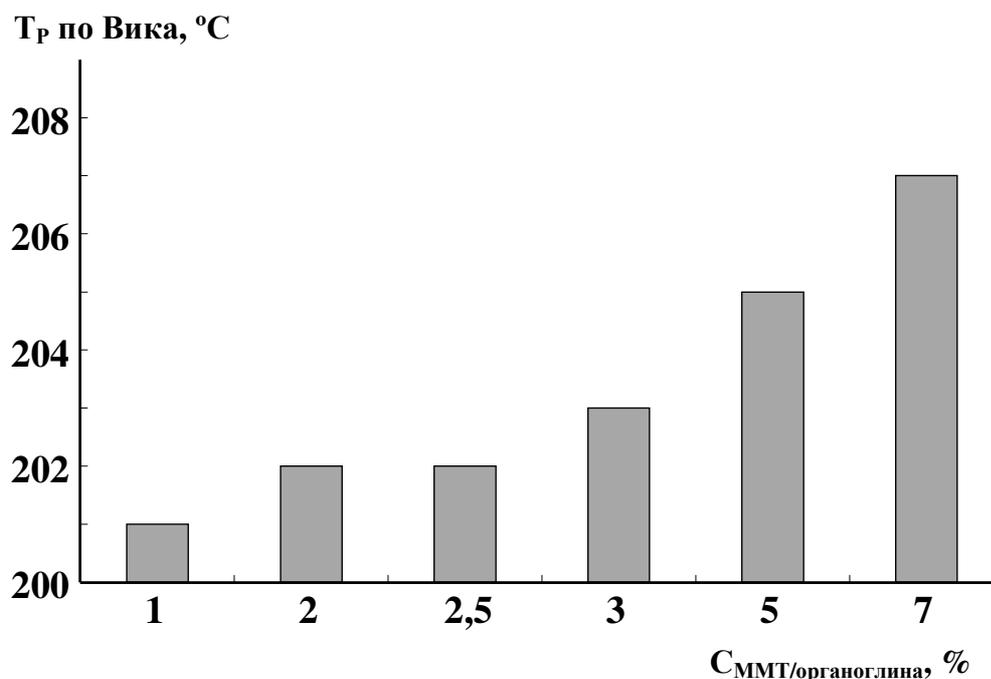


Рис. 6.26. Зависимость теплостойкости БСП нанокompозитов от содержания добавки ММТ/органоглина (ПТМО-20%)

Введение органофицированного слоистого силиката в БСП приводит также к заметному повышению термостойкости нанокompозитов. В табл. 6.13 приведены результаты ТГА нанокompозитов на основе БСП и органоглиномодифицированного слоистого силиката. Как следует из таблицы, по температуре 2 % потери массы нанокompозиты превосходят исходные полимеры. С увеличением содержания органофицированной глины в БСП до 3 %, происходит повышение термостойкости полимера. Дальнейшее увеличение содержания нанонаполнителя не приводит к росту термостойкости нанокompозитов. Однако значение температуры 2 % потери массы данных нанокompозитов выше, чем у исходных полимеров.

Важно отметить, что нанокompозиты подвергаются деструкции с образованием коксового остатка, тогда, как исходные полимеры не образуют кокса. Кроме того, количество коксового остатка нанокompозитов на основе БСП и органофицированной глины увеличивается с повышением содержания наномодификатора. При этом, частицы слоистого силиката, очевидно, играют роль инициатора коксообразования, и в силу образования экс-

фолированной структуры, частицы органоглины могут выполнять роль барьера при выходе летучих продуктов деструкции блоксополимера или блокировать их выход из материала.

Таблица 6.13

Термостойкость нанокомпозитов на основе БСП и органоглины

Наименование полимера	Содержания органоглины, %	$T_2^{*})$
ПБТ	-	285
БСП	-	275
БСП/органоглина	1,0	295
	2,0	310
	2,5	320
	3,0	325
	5,0	322
	7,0	320

- температура 2% потери массы, °С (по ТГА).

Термические характеристики нанокомпозитов на основе БСП и слоистого силиката максимальны при содержании органоглины до 3 масс. %. Это обусловлено структурой материала, которая образуется при введении наномодификатора в блоксополимеры. Так, на рис. 6.27 приведены микрофотографии исходного БСП и нанокомпозитов на основе БСП и слоистого силиката.

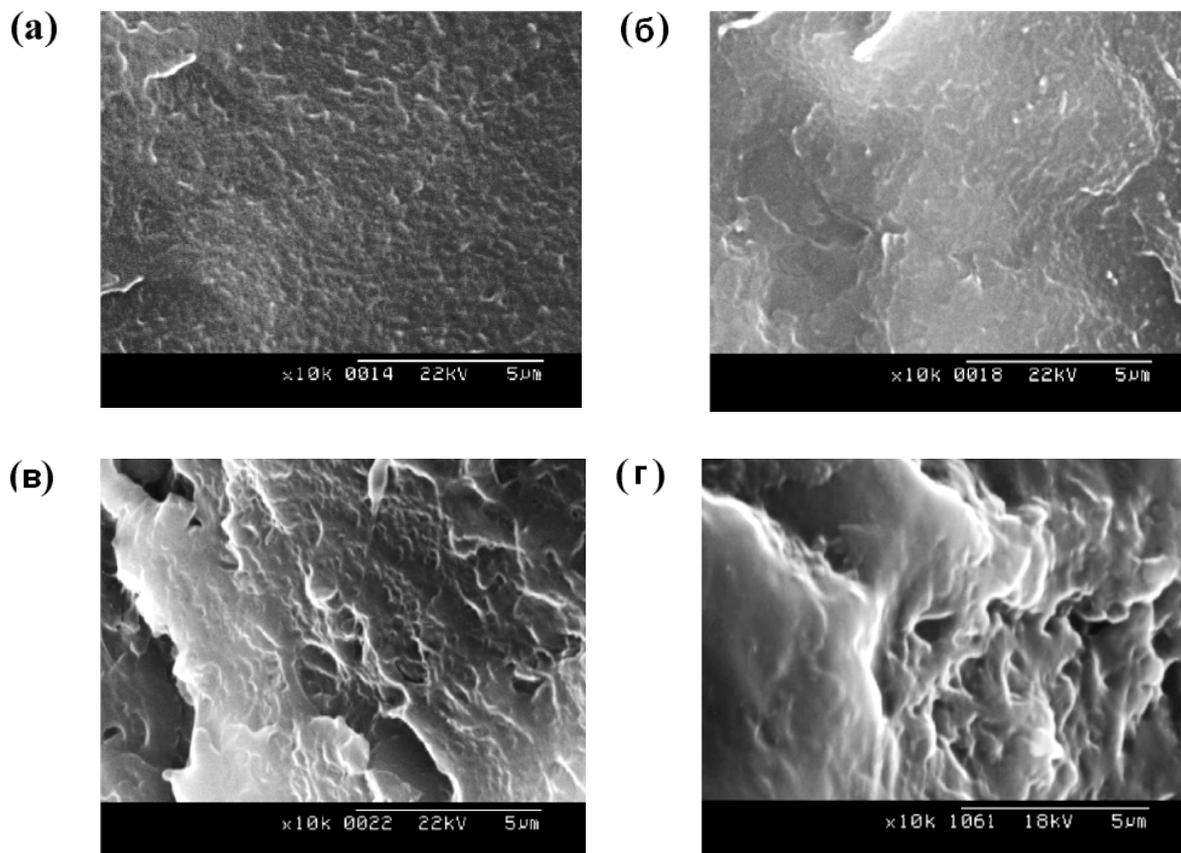


Рис. 6.27. Микрофотографии поверхностей скола из ПБТ+ПТМО-композиций с различным содержанием глины: а) ПБТ/ПТМО; б) 3 %; в) 5 %; г) 7 %.

Как видно из микрофотографий, образцы *a* и *б* значительно отличаются от *в* и *г*. В частности, образцы *в* и *г* имеют неоднородную, деформированную структуру. В отличие от них, микрофотографии образцов на основе исходного БСП и БСП + 3 % органоглины имеют более совершенную и менее дефектную структуру. Причем, образцы нанокompозита на основе БСП и органо-модифицированной глины, содержащий 3 масс. % наномодификатора (рис. 6.27 б) показывают гладкую поверхность. Это обусловлено равномерным распределением пластин слоистого силиката, вследствие эксфолиирования частиц. Для других нанокompозитов наблюдали образование шероховатой поверхности на сколах. Причем поверхности скола становятся еще более грубыми с повышением содержания органоглины в композитах. Такое поведение нанокompозитов с большим содержанием слоистого силиката, очевидно можно объяснить исходя из возможного процесса агломерации частиц глины [287-289]. В свою очередь все эти изменения в конечном итоге будут определять и физико-механические свойства нанокompозитов.

6.3.3. Физико-механические свойства нанокompозитов БСП/органоглина

Введение органо-модифицированного слоистого силиката в БСП приводит к изменению деформационно-прочностных свойств исходного сополимера. На рис. 6.28 представлена зависимость модуля упругости нанокompозитов БСП/органоглина от содержания добавки.

Как видно из рисунка, модуль упругости при растяжении, даже при малом содержании органоглины, значительно увеличивается. Модуль упругости увеличивается до 39 % с повышением содержания органоглины.

Причинами увеличения модуля упругости и прочности при введении в БСП – ПБТ/ПТМО органоглины, наверное могут быть:

- ориентирование полимерных цепочек в слоях глины;
- блокирование молекулярной подвижности макроцепей полимера частицами слоистого силиката на наноуровне;
- высокое адгезионное взаимодействие между участками макромолекул и

частицами органоглины.

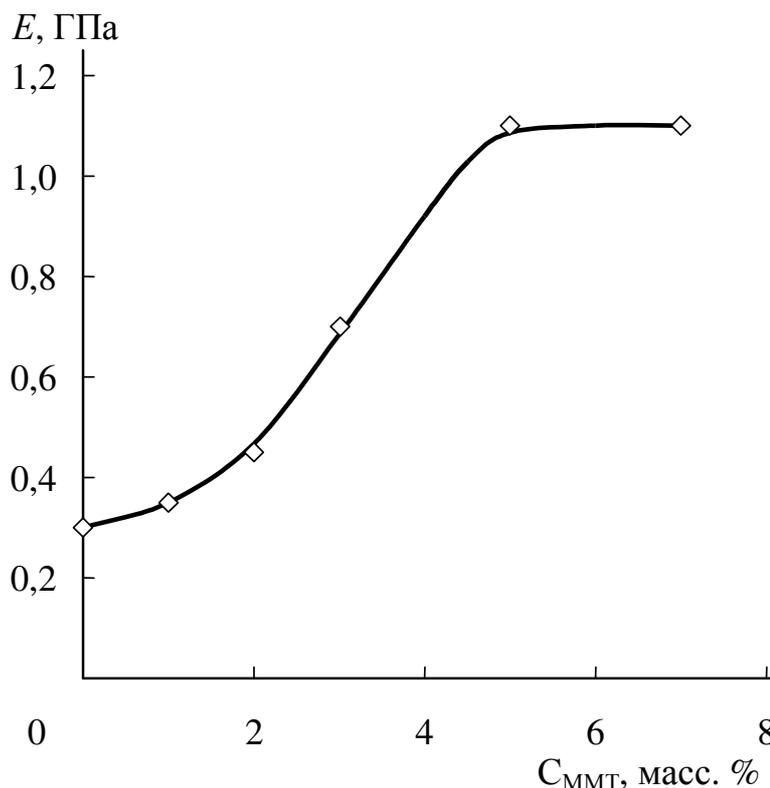


Рис. 6.28. Зависимость модуля упругости нанокомпозитов БСП/органоглина от содержания органоглины

Результаты реологических исследований нанокомпозитов на основе БСП и органомодифицированного слоистогосиликата показывают, что введение органоглины в БСП в количестве до 5 масс. % приводит к снижению значений показателя текучести расплава на 10 %, что не так принципиально для переработки (рис. 6.29). Такое изменение вязкости расплава БСП при введении органоглины, очевидно, связано с образованием связующих силикатных мостиков между макромолекулами полимера, образование которых может привести к кажущемуся увеличению молекулярной массы.

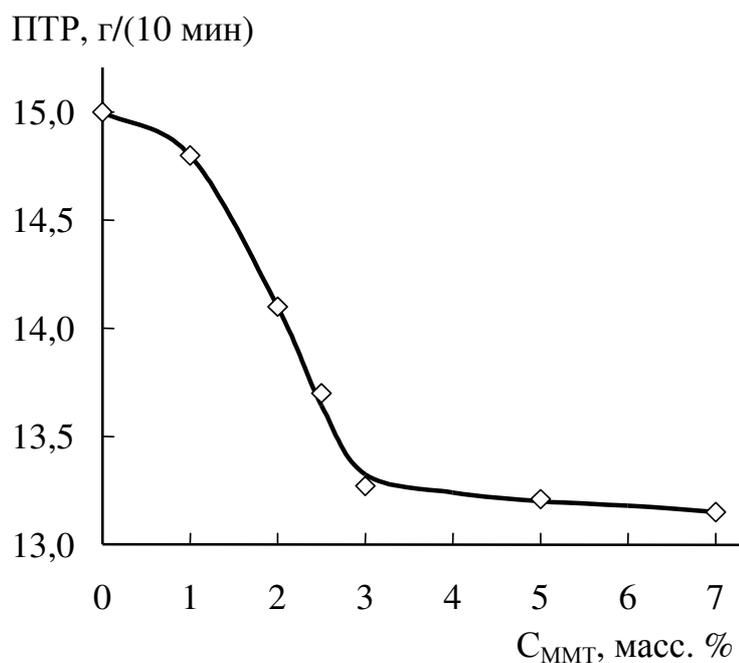


Рис. 6.29. Зависимость ПТР от содержания органоглины

Образование мостиков между макромолекулами БСП за счет некоторых частиц органофункционализированного слоистого силиката может происходить разными путями:

- 1) за счет физического взаимодействия (рис. 6.30);
- 2) за счет химического взаимодействия;
- 3) за счет водородных связей, усиливающих взаимодействие макромолекул БСП с органоглиной.

Физико-механические свойства нанокомпозитов на основе БСП и органофункционализированного слоистого силиката приведены в табл. 6.14.

Как видно из таблицы, введение органоглины в БСП приводит к изменению основных физико-механических характеристик блоксополимера.

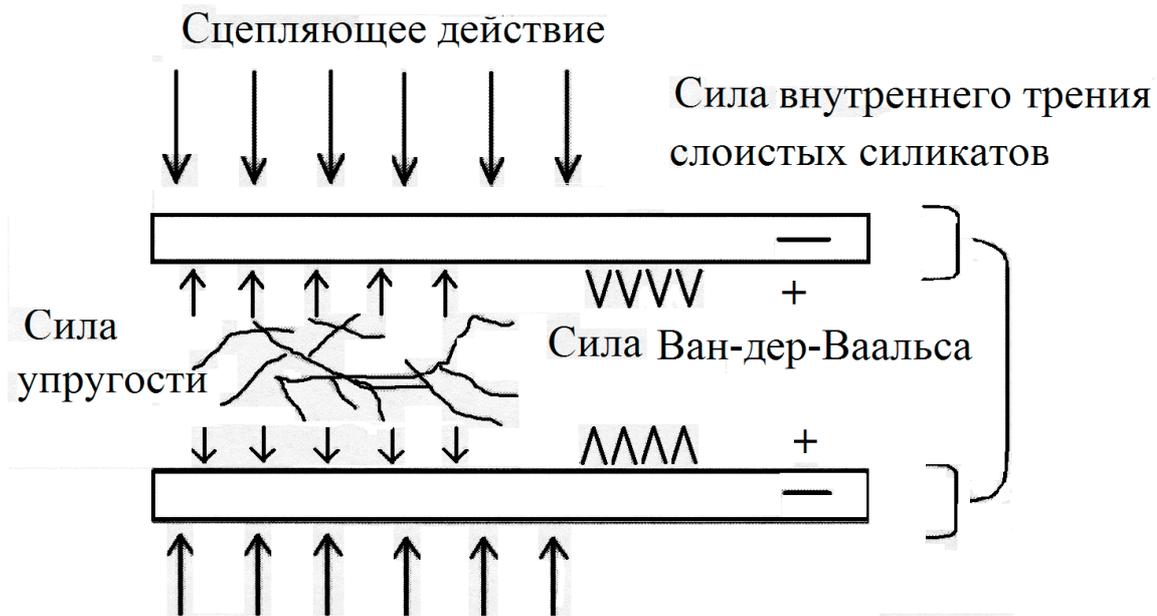


Рис. 6.30. Сцепляющее действие в нанокompозитах
БСП/органоглина

**Состав и физико-механические свойства нанокompозитов
БСП/органоглина**

№ п/п	Состав		[η], 25 °С	ПТР, г/10 мин (230°С)	A _p , кДж/м ² б/н	E, ГПа
	Полимерная матрица	органоглина, масс. %				
1	БСП (ПБТ/ПТМО)	0	0,76	15,0	Без разр.	0,30
2		1,0	0,76	14,8	Без разр.	0,35
3		2,0	0,77	14,1	Без разр.	0,45
4		2,5	0,78	13,7	Без разр.	0,50
5		3,0	0,77	13,3	Без разр.	0,70
6		5,0	0,82	13,2	Без разр.	1,10
7		7,0	0,86	13,2	Без разр.	1,10

В свою очередь указанное взаимодействие частиц органоглины и макромолекул сополимера будет влиять и на деформационно-прочностные свойства материала. Как показали исследования, модуль упругости нанокompозитов увеличивается с ростом содержания слоистого силиката до 5 масс. %. Очевидно, с увеличением количества наномодификатора, материалы становятся более жесткими. Повышению жесткости способствуют частицы глины, которые играя роль центров структурных образований, увеличивают их долю в материале, т.е. изменяют морфологию материала. Образцы на основе БСП и наномодификатора без надреза не разрушаются, т.е. значения ударной вязкости нанокompозитов лежат выше 140 кДж/м². Очевидно, это обусловлено повышением диссипативных возможностей БСП, модифицированного слои-

стым силикатом.

Таким образом, введение наномодификатора – органомодифицированного слоистого силиката в полимерную матрицу – БСП, приводит к изменению его основных физико-химических и эксплуатационных характеристик. При этом оптимальным содержанием органомодифицированной глины в БСП является до 3 % по массе.

6.3.4. Оценка горючести нанокомпозитов БСП/органоглина

Выше было отмечено, что огнестойкость исходного ПБТ значительно повышается при введении в него органомодифицированной глины. В связи этим представлял интерес определить влияние слоистого силиката на огнестойкость БСП. Для оценки огнестойкости нанокомпозитов на основе БСП и органомодифицированного слоистого силиката в данной работе были использованы следующие характеристики: линейная скорость выгорания образцов, кислородный индекс и коксовый остаток.

Линейную скорость выгорания нанокомпозитов определяли на стандартных пластинах с размерами 100×10×1 мм, высота пламени 100 мм.

При этом, как показали наши исследования, горение БСП является интенсивным и сопровождается достаточно сильным капанием расплава полимера, образованием черного дыма. В то же время нанокомпозиты, содержащие органомодифицированный слоистый силикат горят значительно медленнее и при прохождении некоторого времени гаснут. Кроме того, процесс идет с минимальным образованием капель расплава сополимера и дыма. Уменьшение дымообразования сопровождается снижением выброса в окружающую природную среду вредных продуктов разложения полимерных материалов. Уменьшение линейной скорости выгорания и незначительное образование капель расплава в нанокомпозитах БСП/органоглина, очевидно, связано с образованием коксовой корки органоглины на поверхности полимерного материала. При этом снижается, во-первых, выход горючих продуктов в газовую фазу, во-вторых, уменьшается поток горючих газов в зону пламени. Эти

обстоятельства в значительной степени препятствуют распространению пламени, и скорость горения нанокompозита уменьшается. Действительно, углерод, остающийся в твердой фазе, мог бы попасть в пламя и окислиться до углекислого газа с большим тепловым эффектом. При достаточно высоких температурах превращение углерода в углекислый газ происходит неконтролируемо. На практике проблему доставляют незначительные источники загорания, поэтому эффект от образования кокса представляется достаточно важным.

При этом следует отметить, что образующаяся в поверхностной зоне корка на основе органомодифицированного слоистого силиката будет способствовать снижению температуры поверхностных слоев нанокompозита, т.е. температура поверхности нанокompозитного материала при горении ниже температуры пламени. Это обстоятельство приводит к большим тепловым потерям, и скорость горения материала заметно снижается. Кроме того, следует отметить, что корка на основе органомодифицированного слоистого силиката будет служить барьером для миграции активных к горению частиц из материала в пламенную зону, тем самым снижая горючесть данного наноматериала и диффузии кислорода, которая необходима для поддержания процесса. В результате этого температура нанокompозита снижается раньше, чем он разлагается с образованием газообразных продуктов превращения материала при его горении, а также процесс горения идет в условиях дефицита кислорода.

На рис. 6.31 приведена зависимость линейной скорости выгорания, разработанных нанокompозитов на основе БСП и органомодифицированного слоистого силиката. Из рисунка следует, что введение органомодифицированного слоистого силиката в БСП в количестве 1,0 масс. % приводит к снижению горючести сополимера. При содержании органомодифицированного слоистого силиката в БСП до 2÷5 масс. % нанокompозитные материалы практически гаснут после определенного времени горения. При этом следует отметить, что ограниченное горение данных нанокompозитов сопровождалось

незначительным каплеобразованием и присутствием слабо заметного дыма.

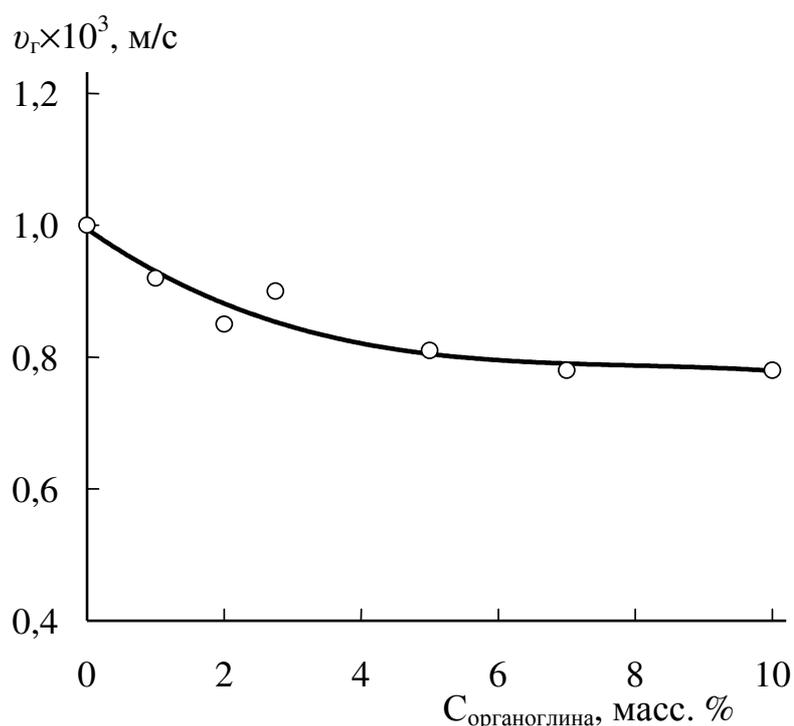


Рис. 6.31. Зависимость скорости горения от содержания органоглины

Следует отметить, что различные органофицированные слоистые силикаты считаются достаточно эффективными замедлителями горения и более экологически чистыми, чем широко применяемые в промышленности галогенсодержащие соединения, при разложении которых в процессе горения образуются вредные для окружающей среды токсичные продукты окисления материала. Важно отметить, что при повышенных температурах органофицированный слоистый силикат не разлагается с выделением токсичных веществ в окружающую среду. Это обстоятельство делает органофицированный слоистый силикат весьма перспективным антипиреном для полимерных материалов.

Результаты полученные при определении линейной скорости выгорания нанокompозитов косвенно подтверждают результаты сравнительной оценки горючести нанокompозитов на основе БСП и органофицированного слоистого силиката, в качестве которого был использован такой показатель, как кислородный индекс (КИ). В частности, на рис. 6.32 приведена за-

зависимость значений КИ нанокompозитов БСП/органоглина от содержания модификатора - органомодифицированного слоистого силиката. Из рисунка заметно некоторое повышение значений КИ БСП при введении наномодификатора – органомодифицированного слоистого силиката.

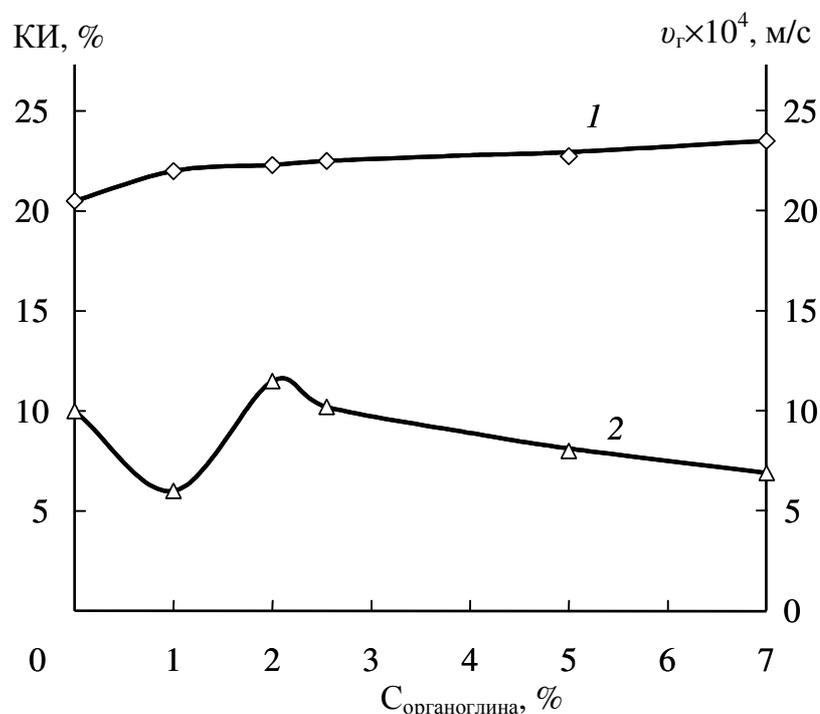


Рис. 6.32. Зависимость кислородного индекса (1) и скорости горения (2) от содержания органоглины.

Такое изменение огнестойкости материала можно объяснить реализацией двух возможных механизмов повышения КИ. Во-первых, при горении нанокompозита на основе БСП и органоглины, поверхность образца покрывается коксом (карбонизованный слой), который служит тепловым и диффузионным барьером для фронта горения материала.

Если предположить, что органомодифицированная глина может выполнять роль катализаторов (алюмосиликаты при определенных условиях могут проявлять каталитическую активность), то в процессе термической деструкции (горении) полимера, может происходить смещение процесса в сторону понижения теплового эффекта и тем самым уменьшить скорость тепловыделения. При таком характере тепловыделения произойдет снижение го-

рючести материала, что мы и наблюдаем.

Таким образом, введение органомодифицированного слоистого силиката в БСП приводит к значительным изменениям его физико-химических, эксплуатационных, огнестойких свойств. Оптимальным содержанием органомодифицированной глины является 3 масс. %.

Глава 7. О НАПРАВЛЕНИЯХ ПРАКТИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ

Как известно, ПБТ и композиты на его основе являются широко используемыми и промышленно выпускаемыми материалами, которые находят применение в технике в качестве эффективного инженерного пластика. Основными производителями и поставщиками, контролирующими 78 % всех мощностей по производству ПБТ являются: SABIC (Saudi Basic Industries Corporation), Саудовская Аравия; BASF (Badische Anilin- und Soda-Fabrik), Германия; DuPont, США; Ticona, Германия-США-Япония; Chang Chun, Китай; Mitsubishi, Япония; Wintech, Турция; Lanxess, Германия; DSM, Нидерланды; Toray, Япония.

Российский рынок отличается наличием только импортных ПБТ. При этом основным импортером ПБТ в России является компания Dupont (США). Наиболее востребованными марками ПБТ по-прежнему явились: Crastin (Dupont), Vexloy (Dupont), и Ultradur High Speed (BASF).

Следует отметить, что потребности промышленности России в ПБТ и в композитных материалах на его основе постоянно растут. Росту объемов потребления ПБТ и композитных материалов на его основе способствуют увеличение доли пластиков в автомобильной промышленности и бытовой технике, увеличение объемов производства оптоволокна на основе ПБТ и замена в кабельной промышленности керамических соединительных деталей на материалы на основе ПБТ. Учитывая это, и используя результаты проведенных исследований, нами разработана технология получения ПБТ, блоксополимеров на его основе и олигофурита, нанокompозитных материалов на основе ПБТ и органо-модифицированного монтмориллонита Герпегежского происхождения (КБР). В частности, совместно с РУП «Могилевское объединение химволокно» (Республика Беларусь) разработаны технологический регламент и технические условия на получение 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», Германия, (компания смонтировала 40 % мировых мощностей по производству ПБТ) разработан бизнес-план и технологический процесс производства ПБТ, блоксополимеров и нанокompозитов общей мощностью 70 тыс. т. в год. В настоящее время решается вопрос о соинвесторе.

Важно отметить преимущества разработанной технологии производства нанокompозитов на основе ПБТ и БСП. Так, в существующих технологиях производства ПБТ с применением нанонаполнителей используется многостадийный процесс. В частности, при производстве ПБТ и нанокompозитов на его основе традиционная схема (рис. 7.1) включает стадии введения нанонаполнителя и дополнительно стабилизаторов в процессе компаудирования. При этом такая технология производства нанокompозитов имеет ряд недостатков. В данном случае эти недостатки таковы: многостадийный процесс; дополнительный расход стабилизаторов в процессе экструзии; процесс экструзии не позволяет добиться наилучшего распределения наночастиц в полимере. Кроме того наличие данных стадий (все эти стадии осуществляют при повышенных температурах) приводят к неизбежным и дополнительным деструктивным термоокислительным процессам, что сопровождается ухудшением качества готовой продукции. В этом плане разработанная и предлагаемая технология (рис. 7.2), которая является результатом наших исследований, позволяет исключить дополнительные технологические операции переработки полимера и получения ПБТ экструзией.

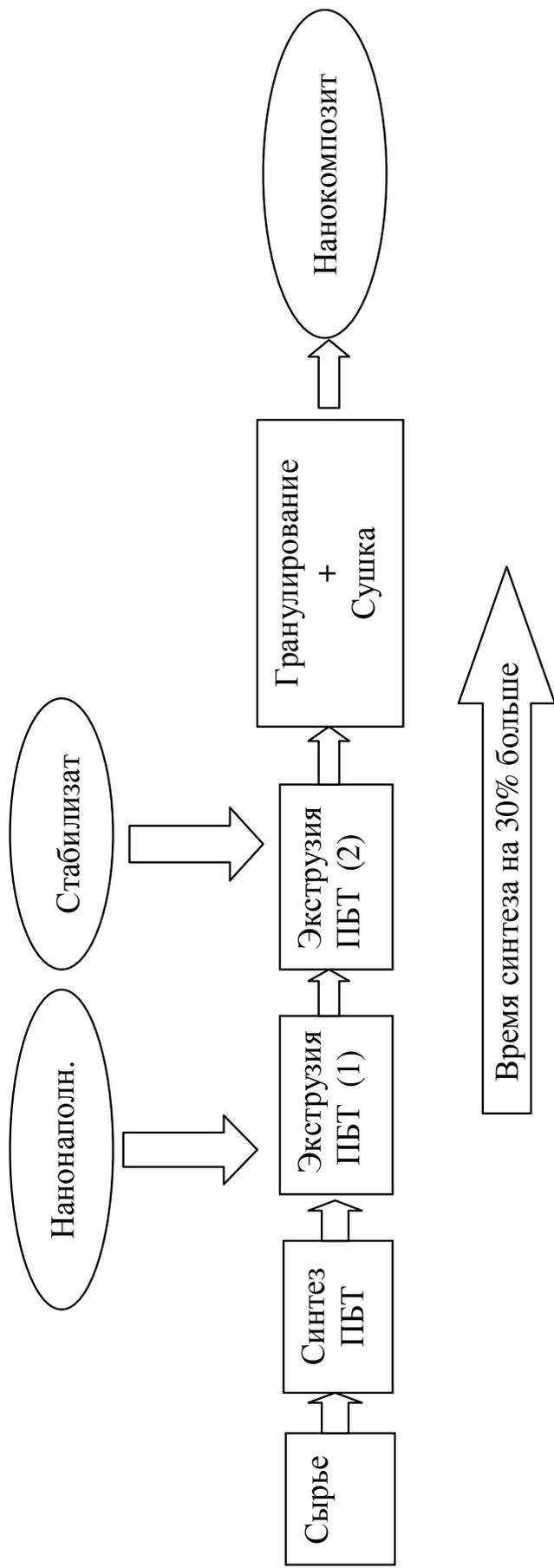


Рис. 7.1. Известная схема производства наноккомпозитов на основе ПБТ

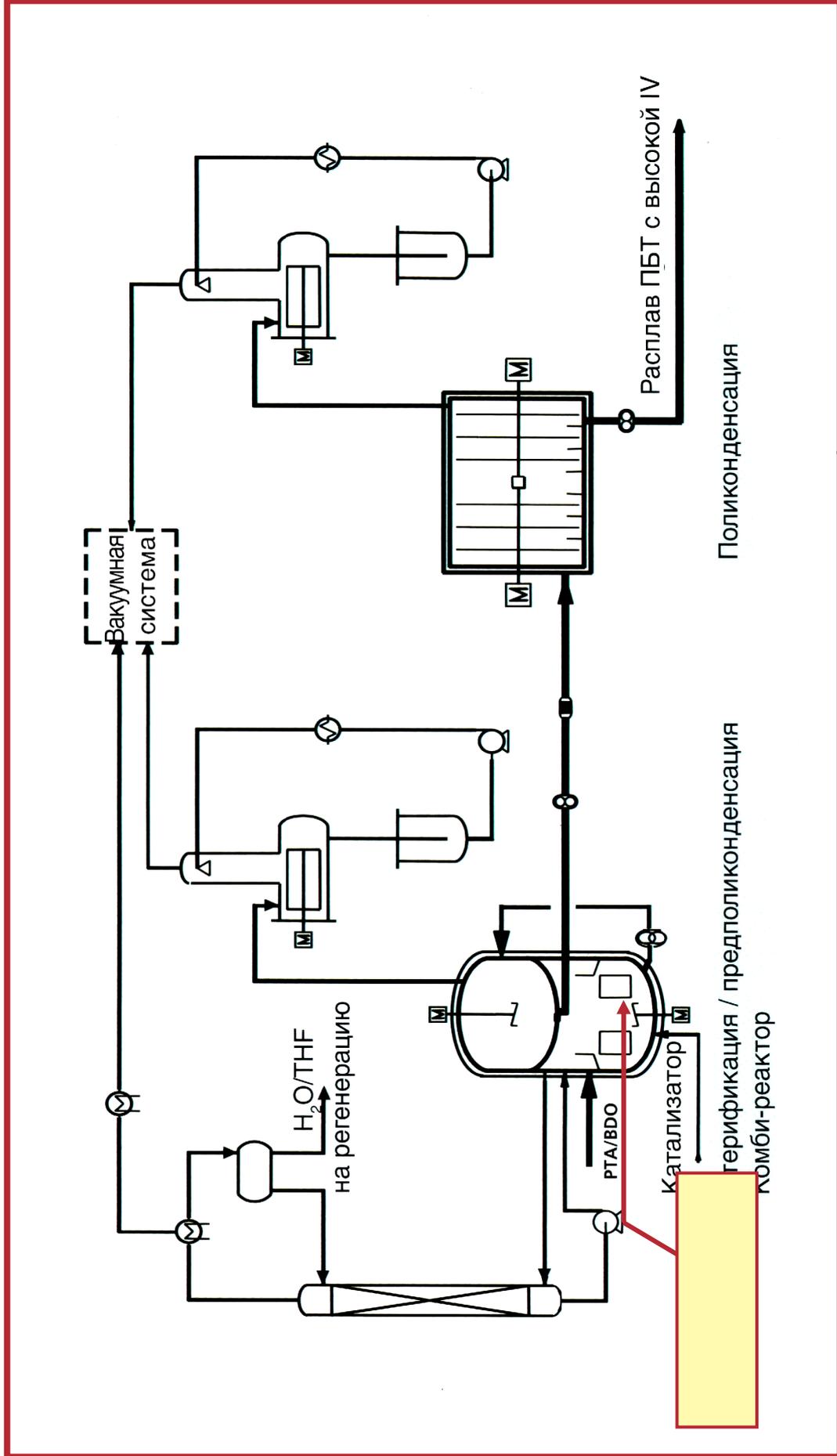


Рис.7.2. Технология производства нанокompозитного материала на основе ПБТ и Налчикита-М.

При этом разработанная технология позволяет избавиться от многостадийного процесса, дополнительных расходов стабилизаторов в процессе экструзии, уменьшить энергетические затраты. Кроме того разработанная технология позволяет вводить нанонаполнитель (слоистый силикат) после его органомодификации в реактор, где осуществляют синтеза полимеров – ПБТ и БСП методом высокотемпературной поликонденсации в расплаве. Это позволяет стадию экструзионного смешения расплава полимера и нанонаполнителя исключить из технологического процесса, что позволит снизить себестоимость нанокompозитного материала. Кроме того, преимущество данной технологии заключается и в том, что введение наномодификатора в процессе синтеза полимеров позволяет получить в нанокompозитах структуру с эксфолированной формой. Это приводит к получению материала с повышенным комплексом физико-механических и эксплуатационных характеристик.

Следует отметить, что в отличие от немногочисленных разработок в этой области, осуществляемых в ряде стран (США, Китай, Республика Корея), нами существенно усовершенствованы как процессы получения нанокompозитов, так и свойства целевых материалов. В частности, в результате реализации данной технологической схемы были получены соответствующие материалы (табл. 7.1).

Как видно из данной таблицы разработанная технология позволяет получать материалы, которые по своим физико-химическим характеристикам не уступают, а иногда и превосходят зарубежные аналоги.

Следует отметить (табл. 7.1), что полибутилентерефталатные нанокompозиты, которые позволяет получать разработанная технология, являются достаточно перспективными материалами. Причем, нанокompозитные материалы на основе ПБТ будут превосходить исходный полимер по своим основным показателям. В частности, нанокompозиты будут характеризоваться более высокими показателями физико-механических характеристик, более низкими значениями горючести (вплоть до самозатухания), на порядок более высокими барьерными свойствами по отношению к газам (низкая газопрони-

цаемость), более высокими показателями термической стойкости, лучшей перерабатываемостью, более высокими диэлектрическими характеристиками, более высокой химстойкостью и способностью к многократному рециклингу. В свою очередь это позволит расширить области применения ПБТ. В частности, ПБТ и нанокompозитные материалы широко применяются в автомобилестроении, самолетостроении, электротехнике и т.д.

Таблица 7.1.

Разработанные материалы и зарубежные аналоги

Свойства	Предлагаемая продукция					Зарубежный аналог	Уровень предлагаемой продукции	
	Текущие характеристики							
	Наименование							
	Нанокompозитный ПБТ	В-1000	В-2000	Crastin CE1085	Хайгрел 6356	Хайгрел 5556		
Предел текучести при растяжении, МПа	83	61	41	58	41	440	Превышает	
Модуль упругости при растяжении, ГПа	2,9	2,6	2,2	2,7	2,3	22,0	Превышает	
Относительное удлинение при разрыве, %	65	450	545	>50	420	5500	На уровне	
Плотность, г/см ³	1,29	1,26	1,2	1,31	1,22	11,20	-	

Важно отметить, что рынок полимерных наноматериалов является молодым, быстро развивающимся и коммерчески одним из самых перспективных рынков. Рынок ПБТ и композитных материалов на его основе также молод и темпы его развития выше среднемировых для других конструкционных

материалов. Таким образом, совмещение этих двух векторов развития в промышленном производстве полимерных нанокомпозитов на основе ПБТ открывает весьма широкие перспективы для коммерческого успеха реализации производства и формирования рынка в России, потребность которого в таких материалах вполне очевидна исходя из анализа рынка потребления промышленности полимерных материалов на основе ПБТ. Низкая себестоимость и потребительские свойства, полученных материалов, открывают широкие перспективы в реализации технологических разработок.

ПРИЛОЖЕНИЯ

1. Методики синтеза полибутилентерефталата

Для синтеза ПБТ использовали лабораторный реактор из нержавеющей стали, которая позволяла проводить реакцию в расплаве при 140-260 °С на воздухе, в инертной атмосфере и под вакуумом. В частности, в реактор (емкость 0,5 л) снабженный мешалкой, загрузочным люком, обогреваемым отводом для отгона низкомолекулярных продуктов реакции и донным клапаном, предварительно нагретом до 140 °С, загружали расчетные количества диметилтерефталата, 1,4-бутандиола, катализатора, стабилизаторов.

При постепенном подъеме температуры до 210 °С в реакторе проводили реакцию переэтерификации. При этом о завершении первой стадии - реакции переэтерификации судили по исчезновению выделения побочного продукта -метанола.

Для проведения второй стадии, стадии поликонденсации, реактор вакуумировали до остаточного давления ниже 1 мм. рт. ст. и затем поднимали температуру реакционной среды до 250 °С. О завершении реакции поликонденсации судили по достижению определенной скорости выделения остаточного 1,4-бутандиола.

После завершения процесса поликонденсации, реактор заполняли инертным газом и выгружали расплав полимера в приемную металлическую емкость с водой. Выход полимера количественный.

2. Методика твердофазной поликонденсации.

Для синтеза ПБТ с высокой молекулярной массой использовали метод твердофазной поликонденсации с использованием полибутилентерефталата, который был предварительно получен поликонденсацией в расплаве.

Реакцию твердофазной поликонденсации форполимера вели при температуре ниже температуры плавления полимера. Форполимер, полученный

поликонденсацией в расплаве, для продолжения синтеза в твердой фазе необходимо измельчить. Это необходимо сделать в виду того что, размер частиц форполимера оказывает сильное влияние на процесс роста цепи. Причем уменьшение размера твердых частиц форполимера приводит к существенному увеличению молекулярной массы образующегося полимера.

Частицы измельченного форполимера загружают в 0,5-литровую круглодонную колбу, которую погружают в масляную баню, соединенную с обратным холодильником с ловушкой. Ловушка охлаждается жидким азотом и предназначена для отвода низкокипящих побочных продуктов реакции поликонденсации.

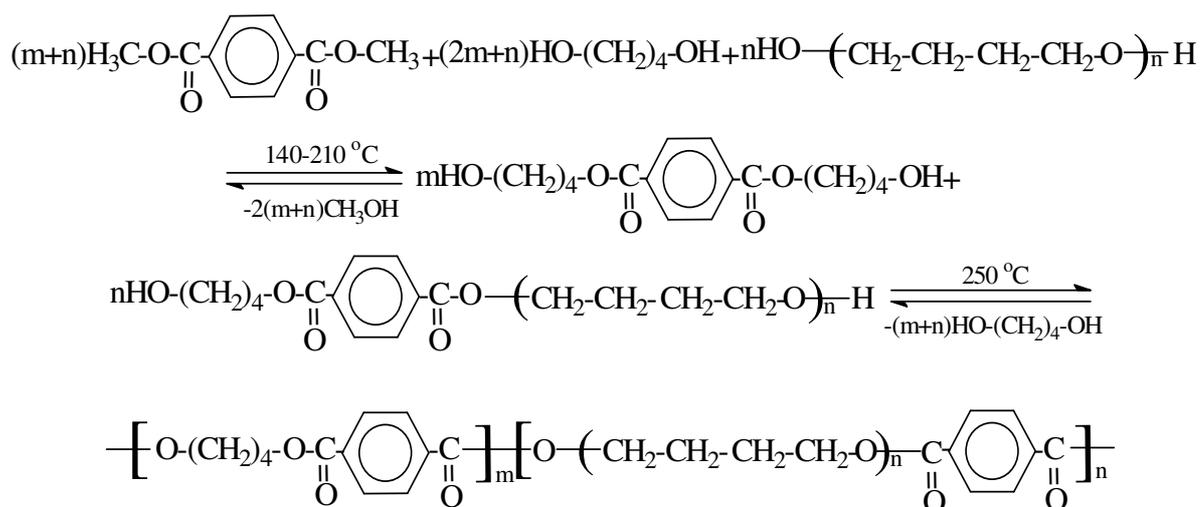
После проверки герметичности установки, набирают вакуум и включают обогрев. Регулирование температуры осуществляют контактным термометром, снабженным реле. Форполимер предварительно прогревают при температуре 140 °С в течение двух часов, затем при нужной температуре (180-210 °С) осуществляют реакцию твердофазной поликонденсации в течение 4-12 часов. Пробу отбирают через каждые 4 часа.

Характеристическая вязкость полученного полибутилентерефталата в 1,5-2 раза больше, чем у исходного полимера.

3. Методика синтеза полибутилентерефталат-политетраметиленоксидных (ПБТ-ПТМО) БСП

Синтез полибутилентерефталат-политетраметиленоксидных БСП проводили аналогично синтезу полибутилентерефталата, в расплаве в две стадии. На первой стадии проводилась реакция переэтерификации путем взаимодействия диметилового эфира терефталевой кислоты со смесью 1,4-бутандиола и олиготраметиленоксида, на второй стадии - реакцию сополиконденсации смеси диэфиров терефталевой кислоты, полученных на первой стадии [267]. Схему реакции получения ПБТ/ПТМО БСП можно представить

следующим образом:



Получение БСП осуществляли в реакторе емкостью 0,5 л, который снабжен мешалкой, трубкой для ввода инертного газа и холодильником. В реактор загружали 1 моль диметилтерефталата, 1 моль политетраметиленоксида, 2 моль 1,4-бутандиола и 0,075 % от смеси тетрабутоксититана в качестве катализатора. Реакционную смесь нагревали в течение 2-х часов при температуре до 210 °С в токе инертного газа. При этом образуется в качестве побочного продукта метанол, который удаляли из реакционной среды. Затем процесс получения БСП проводили при пониженном давлении (> 0,3 мм. рт. ст.) и температуре 250 °С в течение 2-3 ч. На этой стадии проводили отгон избытка 1,4-бутандиола.

4. Методика органоимодификации нальчикита

В качестве исходного нальчикита, с его последующей органоимодификацией, в работе использовали натриевую форму монтмориллонита. Последний был выделен из глины Герпегежского месторождения (КБР).

Для модификации нальчикита использовали различные четвертичные аммониевые соли: бутилтриметиламмоний хлорид; октилтриметиламмоний хлорид; додецилтриметиламмоний хлорид; бензилдиметил-гексадециламмоний хлорид и бензилдиметилоктадециламмоний хлорид. Органоимодифика-

цию нальчикита проводили следующим образом. В 4-х-горлую колбу емкостью 2 л, которая снабжена мешалкой, имеет обратный холодильник, делительную воронку и термометр, загружают 50 г нальчикита и наливают в колбу 1 л воды. В делительную воронку наливают известный водный раствор органомодификатора. Поднимают температуру в реакционной среде при перемешивании до 70 °С. Затем при этой температуре добавляют по каплям раствор органомодификатора в течение 3 ч. После добавления модификатора, еще 30 мин перемешивают реакционную среду. Затем реакционную среду охлаждают до комнатной температуры, отфильтровывают продукт и промывают водой. Затем продукт сушат в вакуумном шкафу при 70 °С в течение 4 часов.

Получение нанокompозитов.

Нанокompозиты на основе ПБТ и органомодифицированных силикатов получали двумя путями: во время синтеза полимера и смешением исходных компонентов в расплаве [290].

Получение нанокompозитов в процессе синтеза ПБТ проводили в лабораторном реакторе. Перед проведением синтеза нагрели реактор до 120 °С и последовательно загружали в токе инертного газа 115 г 1,4-бутандиола, 0,3 г Ирганокса-1010, 0,9 г Иргафоса 168 и 0,1 г гипофосфита натрия. Затем смесь перемешивали в течение 10 мин при температуре 120 °С. Затем добавили в смесь 176,3 г диметилтерефталата и 0,15 г катализатора. Проводили реакцию переэтерификации в течение 2 часов и при температуре 140-210 °С. Перед проведением второй стадии в систему добавили расчетное количество органоглины. Затем приступили к проведению второй стадии, которая длится 4 часа и при температуре 210-250 °С, а также при пониженном давлении – ниже 1 мм. рт. ст. По окончании синтеза продукт выгружали под давлением в емкость с водой.

Нанокompозиты на основе ПБТ и органомодифицированного слоистого

силиката, также получены смешением их в расплаве. Для смешения, в работе использовали смеситель типа «Брабендер». Перед смешением компонентов, их сушили в вакуумном шкафу.

Смешение производили следующим образом. Предварительно смеситель нагрели до температуры 240 °С. Затем загружали в бункер приготовленную композицию на основе ПБТ и органоглины. При скорости вращения ротора 200 об/мин смешивали компоненты.

5. Методы исследования полибутилентерефталата, композитов и нанокompозитных материалов на его основе

Определение вязкости растворов полимеров

В настоящее время для определения вязкости растворов полимеров наибольшее распространение имеет вискозиметр Уббелоде, так как он позволяет определять вязкость при различных концентрациях (разбавляя исходный раствор).

Для статистической обработки результатов необходимо определять время истечения не менее 5-ти раз, отбрасывая результаты измерений, отличающиеся более чем на 0,2 сек, и соответственно увеличивая число измерений. Для определения времени истечения при строго определенной температуре, вискозиметр устанавливают в термостат. Раствор или растворитель предварительно термостатируют в течение 15 мин, затем проводят измерения.

Поочередно определяют время истечения растворителя и раствора нужной концентрации полимера, термостатируя прибор каждый раз не менее 15 мин. После каждого измерения времени истечения раствора, его выливают из вискозиметра и тщательно промывают растворителем, после чего повторно проверяют время истечения растворителя.

Воспроизводимость результатов измерений должна быть с точностью до 0,2 сек, иначе время истечения растворителя и растворов нужно опреде-

лать повторно, после тщательной промывки и сушки вискозиметра [291].

Методика определения показателя текучести расплава

Для определения показателя текучести расплава (ПТР) использовали прибор для измерения индекса расплава ИИРТ-М. ПТР оценивали по количеству полимера, проходящего за 10 минут через сопло калиброванного капилляра диаметром 2 мм при температуре и нагрузке, установленных для данной марки полимера.

Ход определения. В начале образец полимера без нагрузки прогревают в цилиндре в течение 4 мин, затем быстро срезают выпрессованный за это время материал и удаляют его. Нагружают расплав полимера грузом (2,16 кг), укрепленным на держателе, который соединен с поршнем при помощи цанги. Через каждые 10 мин срезают выпрессованный за это время материал и после получения 3-5 отрезков освобождают сопло и выдавливают оставшийся расплав полимера из канала. После охлаждения полученные отрезки взвешивали в граммах с точностью до третьего десятичного знака [292].

Массу выпрессованного материала определяют как среднее арифметическое результатов взвешивания всех отрезков.

ПТР вычисляли по формуле:

$$\text{ПТР} = 10 \times m/t,$$

где m – средняя масса отрезка, кг; t – время, с.

За результат испытания принимали среднее арифметическое 3 - 5 параллельных определений.

Методика определения концевых - СООН групп в полимерах

Для количественного определения концевых карбоксильных групп использовали метод, основанный на растворении полимера в анилине и титровании карбоксильных групп раствором гидроксида натрия в этиленгликоле [103].

Методика определения. В коническую колбу емкостью 0,05 л, по оче-

реди помещают 0,25 г измельченного полимера и приливают 25 мл анилина, закрывают колбу каплеуловителем и нагревают всю систему до 160-170 °С для растворения полимера.

В охлажденный до 65-75 °С раствор, добавляют несколько капель фенолфталеина, перемешивают и титруют 0,03 М раствором гидроксида натрия в этиленгликоле до появления устойчивой розово-фиолетовой окраски.

Холостую пробу титруют в тех же условиях.

Расчет. Концентрацию карбоксильных групп A (г-экв/г) вычисляют по формуле:

$$A = ((V_1 - V_2) \times 0,03 \times K) / (1000 \times m),$$

где V_1 , V_2 – объемы 0,03 М раствора гидроксида натрия в этиленгликоле, израсходованного на титрование пробы и холостой пробы, соответственно, л;
 K – поправочный коэффициент к титру 0,03 М раствора гидроксида натрия;
 m – масса полимера, кг.

Рентгеноструктурный анализ

Для проведения рентгеноструктурного анализа использовали дифрактометр ДРОН-3 с излучателем CuK_α и никелевым фильтром.

Термогравиметрический анализ

Термогравиметрические исследования проведены с использованием дериватографа фирмы «МОМ», марки Q-1500D (Венгрия). Исследуемый полимер нагревали со скоростью 5 град/мин на воздухе и в атмосфере аргона в интервале температур 20-600 °С.

Методика анализа продуктов термического старения

Термическое старение ПБТ и БСП на его основе проводили в вакуумных ампулах (при остаточном давлении 0,005 кПа). При этом пиролиз осуществлялся в специальном пиролизаторе с точностью поддержания температуры ± 1 °С.

Продукты пиролиза анализировали на хроматографе, имеющем приспособление, обеспечивающее вскрытие ампулы и подачу продуктов в хроматографическую колонку [293]. Для разделения газообразных продуктов пиролиза использовали колонку с активированным углем марки АГ-3 с длиной 1,5 мм. При этом скорость газа носителя аргона составляла $0,7 \times 10^{-6}$ м³/с, а температура термостатирования колонок 90 °С. Все газы делились с коэффициентом разделения 1 и более. Разделение жидких продуктов пиролиза проводили на колонке длиной 1,5 м, имеющей насадку из силиконового каучука, 5 % которого было нанесено на хромосорб. В качестве газа-носителя использовали гелий $0,5 \times 10^{-6}$ м³/с.

Анализ основных газообразных продуктов пиролиза проводился в динамическом режиме нагрева полимерных образцов на электронных термовесах со скоростью подъема температуры $8,3 \times 10^{-2}$ град/с. При этом количество того или иного продукта термического старения определяли с помощью калибровочного графика. Последний построен с помощью чистых веществ. Причем все калибровочные графики представляли собой прямые линии, проходящие через начало координат с коэффициентом корреляции $0,992 \pm 0,005$.

Методика проведения термоокислительного старения

В полимерной химии используются различные методы исследования термоокислительного старения полимеров, позволяющие изучать кинетику сорбции кислорода [293, 294]. Суть данных методов заключается в определении изменений давлений кислорода в реакторах. Однако данные методы имеют ряд недостатков: трудоемки и не достаточно корректны.

В нашей работе использован метод исследования термоокислительного старения полимеров согласно приведенной в работе [293] методики. В соответствии с данной методикой, камеру с навеской исследуемого полимера заполняют инертным газом и нагревают до заданной температуры, затем производят замену газа кислородом и выдерживают полимерный образец в окислительной среде. Спустя определенный промежуток времени окисли-

тельный процесс прерывают и газообразные продукты окисления с остатками кислорода подают продувкой камеры инертным газом в хроматографическую колонку.

6. Использованные вещества и их характеристики

Использованные в работе вещества и растворители очищались соответствующими способами. Растворители затем подвергались фракционной перегонке в токе сухого инертного газа. При этом чистоту растворителей контролировали по их температурам кипения и показателям преломления, которые совпадали с литературными данными. Чистоту же веществ контролировали по температурам плавления, которые совпадали с литературными данными.

Гелий. Как было указано выше, в качестве инертного газа для синтеза ПБТиспользовали гелий. Последний очищали от влаги, кислорода и посторонних газов с помощью установки, которая состояла из нескольких кварцевых трубок. Одна из трубок была заполнена титановой стружкой, нагретой до красного каления. Остальные трубки заполнены были молекулярными ситами, твердым гидроокисью калия и хлористым кальцием.

Бутандиол-1,4 кипятили с бензолом в течение 5-6 часов, отгоняя азеотроп с водой, затем дважды перегоняли в вакууме в токе аргона ($T_{\text{кип}} = 178$ °С/10 ГПа). Дополнительную сушку бутандиола-1,4 проводили прокаленными молекулярными ситами МС 3А.

Диметилтерефталат дважды перекристаллизовывали из метилового спирта с активированным углем, после чего температура плавления диметилтерефталата составляла 141-142 °С.

Растворитель. Дихлоруксусная кислота ДХУ- марки «х.ч.» бесцветная жидкость, молекулярная масса - 129, $T_{\text{пл}} - 13,5$ °С, $T_{\text{кип}} - 194$ °С, растворяется в воде, ацетоне, бензоле, тетрахлорэтаноле, дихлорэтаноле и др.

Катализатор. Тетрабутоксититан, марки «ч», трижды перегоняли в ва-

кууме, отбирая фракции при $T_{\text{кип}} = 157-159 \text{ }^\circ\text{C}/1,33 \text{ ГПа}$ [292]. Хранили герметично закрытым над прокаленными молекулярными ситами МС 4А.

Борный ангидрид использовали марки «хч».

Нальчикит. Монтмориллонит, выделенный из бентонитовой глины месторождения Герпегеж, КБР. При этом для повышения органофильности, модифицировали ее различными четвертичными аммониевыми солями (Нальчикит-М). Нальчикит обладал следующими свойствами: катионнообменная емкость – 95 мг-экв/100 г глины; влажность ниже 1 %; потеря массы при 600 °С – 1 %.

Бентонит-42. Органомодифицированный монтмориллонит фирмы «Elementis Specialties», Англия. В качестве органического модификатора выступает гептилтрифенилфосфит бромид. Данная органоглина обладала следующими свойствами: катионнообменная емкость – 92 мг-экв/100 г глины.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рост мирового производства полибутилентерефталата (6-8 %) за последние 10 лет связан с расширением областей его применения в автомобильной промышленности, машиностроении, электронной и электротехнической промышленности, в производстве опτικο-волоконных кабелей и бытовой техники. Благодаря высокой совместимости с различными классами полимеров, возможности эффективного усиления полибутилентерефталата стеклянными, углеродными и другими волокнами, возможности переработки практически всеми известными способами для термопластов и высокой текучести, короткому циклу литья, наблюдается опережающий рост производства и применения полибутилентерефталата по сравнению с другими термопластами.

Особый интерес в плане расширения производства полибутилентерефталата представляют термоэластопласты, что показано в наших исследованиях, прогрессивным направлением является разработка нанокompозитных материалов, большие перспективы имеют начатые нами исследования по разработке нанокompозитных материалов с применением наноразмерных наполнителей, модифицированных веществами, являющимися катализаторами поликонденсации при синтезе полибутилентерефталата. Эти системы могут быть успешно использованы при синтезе многотонажного полимера – полиэтилен-терефталата.

Достаточно перспективными являются возможности применения полибутилентерефталата в качестве модификаторов полиэтилен-терефталата, повышающие ударную вязкость.

Для организации крупнотоннажного производства полибутилентерефталата в Российской Федерации важное значение имеет создание производства бутандиола годовой мощности 30-40 тыс. т., что привело бы к последующей организации ряда импортозамещающих производств, таких как малеиновый ангидрид, бутиролактон, N-метилпирролидон, бисмалеимиды и др.

В Кабардино-Балкарском госуниверситете продолжают исследования по разработке новых катализаторов поликонденсации, термостабилизаторов, новых термоэластопластов и композитных материалов.

Основные результаты наших исследований обобщены в нижеприведенных выводах.

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 терми-

ческие 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 полибутилентерефталата 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 (тетраметилоновой группы) цепи полимера. Термическая деструкция протекает по закону случая, однако, как и термоокислительная деструкция, осложнена термогидролитическими процессами.
7. Совместной поликонденсацией бутандиола, олиготетраметилоксида 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-политетраметилоксидных блоксополимеров, полученных экструзией на двушнековом экструдере предварительно смешанных гранулятов. Изуче-

ны 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 эластичностью (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 нанокompозиты на основе полибутилентерефталата. Рентгеноструктурным анализом и электронной микроскопией подтверждены образование эксфолиированных структур. При этом лучшее распределение наноразмерных слоев монтмориллонита наблюдается при получении нанокompозита 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 нанокompозитов 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 полибути-

лентерефталат 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 нанокompозитных материалов. 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.

ЛИТЕРАТУРА

1. Chopped strand // *Modern Plastics International*. – 1998. – V. 28. – № 7. – P. 132.
2. Blinne, G. Polybutylenterephthalat / G.Blinne // *Kunststoffe*. – 1999. – V. 89. – № 10. – S. 107-110.
3. PBT – Kaparitat erwetert // *Kunststoffe*. – 1999. – V. 89. – № 11. – S. 11.
4. Борукаев, Т.А. Исследование механизмов стабилизации и разработка модифицированных полибутилентерефталатов: дис. ... д-ра. хим. наук: 02.00.06 / Борукаев Тимур Абдулович. – Нальчик, 2003. – 293 с.
5. *Modern plastics encyclopedia*. 1986. 1987. / N.Y.: 1986. – P. 42-45, 528-529.
6. Matys, V. Zasuky z nove polymernislitiny pro vozu BMW / V.Matys // *Plasty a. kauce*. – 1997. – V. 34. – № 7. – P. 217-218.
7. Макеева, С.В. Вместо цинкового сплава ЦА4М10 – композит на основе ПА-6 / С.В.Макеева, О.Л.Барсукова, В.Е.Шерстинский, А.С.Лунин // *Автомобильная промышленность*. – 2004. – № 11. – С. 37-38.
8. Кацевман, М.Л. Современные композиционные материалы на основе конструкционных термопластов и их применение в промышленности. Достижения в области производства, переработки и применения полимерных материалов / М.Л.Кацевман // *Семин., посвящ. 85-летию со дня рожд. проф. Г.В. Сагалаева*, – Москва, 25-26 января, 2000. – М.: Изд-во ЦРДЗ, 2000. – С.6-7.
9. Пат. №4066627, США // Получение полиэфиров. – *РЖХим.* – 17С 352 П. – 1978.
10. Заявка № 2365934, ФРГ // Получение высокомолекулярных полиэфиров бутандиола –1,4. – *РЖХим.* – 21С 342 П. – 1977.
11. Пат. № 5688898, США // Способ получения сложных полиэфиров. – *РЖХим.* – 11С 414 П. – 1999.
12. Заявка № 450226, Япония // Композиция полиэфиров на основе полиэфира. – *РЖХим.* – 20С 293 П. – 1995.

13. Пат. № 324711, Австрия // Способ получения ПБТ твердофазной поликонденсацией. – РЖХим. – 7С 367. – 1976.
14. Пат. № 5516879, США // Каталитические композиции для получения полибутилентерефталата. – РЖХим. – 20С 4513 П. – 1996.
15. Коршак, В.В. Равновесная поликонденсация / В.В.Коршак, С.В.Виноградова. – М.: Химия, 1979. – 264 с.
16. Заявка № 2509790, ФРГ // Способ получения высоковязких термопластичных формовочных масс. – РЖХим. – 14 С 237. – 1977.
17. Пат. № 186256, Нидерланды // Термопластичный материал, содержащий ПБТФ и ПЭТФ. – РЖХим. – 18Т 83П. 1991.
18. Пат. № 5674928, США. // Термопластичные полимерные композиции содержащие ПЭ с высоким содержанием –ОН групп и ПКР и изготовленные из них изделия. – РЖХим. – 12Т 78П. – 1999.
19. Заявка №51-114441, Япония // Термопластичная полимерная композиция, окрашенная неорганическим пигментом. – РЖХим. – 5Т 153П. – 1978.
20. Борукаев, Т.А. Влияние добавки Fe/FeO на физико-механические свойства полибутилентерефталата / Т.А.Борукаев, Л.И.Китиева, Н.И.Машуков, А.К.Микитаев // Пластические массы. – 1999. – № 9. – С. 7-9.
21. Аоку, Н.М. Sen' igakkaishy / Н.М.Аоку // Fiber (Japan). – 1992. – V. 48. – № 6. – Р. 336-338.
22. Ю. Оудиан, Дж. Основы химии полимеров. / Дж.Ю.Оудиан – М.: Химия, 1974. – 614 с.
23. Микитаев, А.К. Полибутилентерефталат, полиэфирные термоэластопласты, композиционные материалы на их основе / А.К.Микитаев, И.П.Сторожук // Пластические массы. – 1999. – № 1. – С. 30.
24. Лучинский, Г.П. Химия титана / Г.П.Лучинский. – М.: Химия, 1971. – 471 с.
25. Пат. №4251652, США // Polyetherester block copolymer and process for

- producing the same. – РЖХим. – 19С 730П. – 1981.
26. Хрусталева, Е.А. / Е.А.Хрусталева, М.А.Кочнева, Л.И.Фридман и др. // Пластические массы. – 1984. – № 10. – С. 6-8.
 27. Фильд, Р. Органическая химия титана / Р.Фильд, П.Коув. – М.: Мир, 1969. – 263 с.
 28. А.с. № 681859, СССР // Способ получения (СО) полимеров бутилентерефталата. Серенков В.И., Файдель Г.И. – Оpubл. ВБИ, 1982, № 24.
 29. Пат. № 4433135, США // Method for the prevention of hydrolysis of polyesterification catalyts. – 1984.
 30. Latti, N. Preparation and thermal behavior of random poly(butylene terephthalate/azelate) copoliesters / N.Latti, L.Finelli, A.Muneri // Journal of Applied Polymer Science. – 1999. – № 11. – P. 2694-2702.
 31. Montando, G. Primary thermal degradation mechanisms of PET and PBT / G.Montando, C.Puglisi, F.Samperi // Polymer Degradation and Stability. – 1993. – V. 42. – № 1. – P. 13-28.
 32. Блюменфельд, А.Б. Проблемы термостабильности и стабилизации гетероцепных полимеров / А.Б.Блюменфельд, И.И.Левантовская, Н.Г.Анненкова // В сб. «Итоги науки и техники. Химия и технология ВМС». – М.: ВИНТИ, 1985. – Т. 20. – С. 143-168.
 33. Пат. № 5367011, США. // Стабилизация расплава смеси низкомолекулярного ПБТФ с полиэфиром и фосфорным соединением. – РЖХим. – 8Т 37П. – 1996.
 34. Микитаев, А.К. Разработка отечественного полибутилентерефталата с улучшенными характеристиками / А.К.Микитаев, И.П.Сторожук, В.Н.Шелгаев, З.Т.Алакаева // Пластические массы. – 2002. – № 2. – С. 23.
 35. Шевлик, Н.В. Новые типы полиэфирных термопластов и композиционные материалы на их основе / Н.В.Шевлик, Ю.М.Можейко, Н.В.Юхимец и др. // Тез. докл. научно-практ. конф. «Новые полимерные композиционные материалы». – Москва, 2000. – С. 82.

36. Пат. № 3969324, США // Получение полиэфира непрерывной поликонденсацией в твердой фазе. – РЖХим. – 8Т 580 П. – 1977.
37. Пат. № 3953404, США // Полимеризация поли 1,4-бутилентере-фталата в твердой фазе. – РЖХим. – 5С 322 П. – 1977.
38. Соколов, Л.Б. Основы синтеза полимеров методом поликонденсации / Л.Б.Соколов. – М.: «Химия», 1979. –215 с.
39. Киреев, В.В. Высокомолекулярные соединения / В.В.Киреев. – М.: «Высшая школа», 1992. 456 с.
40. Пат. № 3330809, США // Fluidized powder polymerization process for polyesters. – 1967.
41. Пат. № 3544523, США // Polycondensation of solid polyesters with anticaking agents. – 1970.
42. Волохина, А.В. / А.В.Волохина, Г.И.Кудрявцева // Хим. волокна. – 1959. – № 5. – С. 13.
43. Волохина, А.В. / А.В.Волохина, М.Н.Богданов, Г.И.Кудрявцев // Высокомолекулярные соединения – 1960. – Т. 2. – № 1. – С. 22.
44. Пат. № 57-117527, Япония // 1982. – РЖХим. – 1984. - 3С491.
45. Пат. № 324711, Австрия // Verfahren zur festphasekondensation von polybutylenterephthalat. – 1975. (Пат. № 5709916, США // Polybutylene terephthalate having low carboxyl group concentration and loose tube for optical fiber comprising the same. – 1998).
46. Заявка № 4916794, Япония // Game machine. Ichihara Takaaki, Honda Hideyuki, Ishida Koichi. – 2008.
47. Пат. № 57-147516. 1, Япония // Polyester elastomer composition, and method for production thereof. Mitsunaga Hiroyuki, Togawa Keiichiro, Sasaki Hironao. – 2008.
48. Заявка № JRR57-2728, Япония
49. Пат. № 4654413, США // Manufacturing of high molecular weight polyester. – 1987.
50. Пат. № 4107150, США // Ударопрочные сложные сополиэфиры на осно-

ве 1,4-бутандиола и 1,4-циклогександиметанола. – РЖХим. – 10С 322 П. – 1979.

51. Алакаева, З.Т. Сложные жирноароматические полиэфиры на основе диметилового эфира 2,6-нафта-линдикарбоновой кислоты / З.Т.Алакаева, М.А.Новикова, А.А. Карданов и др. // Тез. докл. научно-практ. конф. «Новые полимерные композиционные материалы». – Москва, 2000. – С. 119.
52. Бюллер, К.У. Тепло- и термостойкие полимеры / К.У.Бюллер. – М.: Химия, 1984. – 1056 с.
53. Deak, G. Cololyesters. Containing polyisobutylene soft segments and polybutylene terephthalate as the crystalline segments / G.Deak, I.P.Kennedy // Journal of Macromolecular Science. – 1996. – V. 33. – № 7-8. – P. 439-449.
54. El Fray, M. Multiblock terephthalate co polymer as impact modifier for poly(propylene)/poly (butyleneterephthalate) blends / M.El Fray, J.Slonecki // Applied Macromolecular Chemistry and Physics / Die Angewandte Makromolekulare Chemie. – 1996. – № 226. – P. 30-36.
55. Mencik, Z. The crystal structure of poly-(tetramethylene terephthalate). // Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics 1975. – V. 13. – № 11. – P. 2173-2181.
56. Joly, A.M. Contribution à l'étude de la structure des polyterephthalates de quelques polyméthylène-glucols / A.M.Joly, G.Nemoz, A.Danielard, G.Vallet // Macromolecular Chemistry. – 1975. – V. 176. – № 2. – P. 479-494.
57. Desborough, J.J. A comparison of published crystalline structures of poly(tetramethylene terephthalate) / J.J.Desborough, J.H.Hall // Polymer. – 1977. – V. 18. – № 8. – P. 825-830.
58. Ward, I.M. The mechanical properties and structure of poly (m-methylene terephthalate) fibers / I.M.Ward, M.A.Wilding, H.Brody // Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics. – 1976. – V. 14. – № 2. – P. 263-274.
59. Stambaugh, B. X-Ray investigation of the Structure of poly-(tetramethylene terephthalate) / B.Stambaugh, I.L.Koenig, I.B.Lando // Journal of Polymer

- Science Part B: Polymer Physics – 1979. – V. 17. – № 6. – P. 1053-1062.
60. Chang, E.P. Morphology and physical properties of polybutelene terephthalate / E.P.Chang, E.L.Slagowki // American chemical society polymer preprints. – 1977. – V. 18. – № 1. – P. 635-460.
 61. Liu, J. Electron diffraction and computer modeling studies of the crystal structure of poly-(butylene terephthalate) α -form single crystals / J.Liu, P.H. Geil // Journal of Macromolecular Science, Part B. – 1977. – V. 36. – № 2. – P. 263-280.
 62. Stein, R.S. Morphological Studies on Polybutylene terephthalate / R.S.Stein, A.Misra // Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics. – 1980. – V. 18. – № 2. – P. 327-342.
 63. Gomez, M.A. High- resolution solid-state ^{13}C NMR study of the α and β crystalline forms of poly(butylene terephthalate) / M.A.Gomez, M.H.Cozone, A.E.Tonelli // Macromolecules. – 1988. – V. 21. – № 2. – P. 388-392.
 64. Jakeways, R. Crystal deformation in aromatic polyesters / R.Jakeways, J.M.Ward, M.A.Wilding // Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics. – 1975. – V. 13. – № 4. – P. 799-813.
 65. Yokouchi, M. Structures of two crystalline forms of poly(butylene terephthalate) and reversible transition between them by mechanical deformation / M.Yokouchi, Y.Sakakibara, Y.Chatani, H.Tadakoro, T.Tanaka, K.Yoda // Macromolecules. – 1976. – V. 9. – № 2. – P. 266-273.
 66. Jakeways, R. Reversible crystal deformation and conformational changes in poly(tetramethylene terephthalate) / R.Jakeways, I.Smith, I.M.Ward, M.A.Wilding // Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition. – 1976. – V. 14. – № 1. – P. 41-46.
 67. Tonelli, A.E. Solid state NMR studies of polymer phase transitions / A.E.Tonelli, M.A.Gomez, T H.anaka, F.C.Schilling // JUPAC 32nd Int. Symp. Macromol., Kyoto, 1-6 Ang., 1988: Prepr. Kyoto.: 1988. – P. 262.
 68. Hall, I.H. Chain conformation of poly(tetra-methylene terephthalate) and its change with strain / I.H.Hall, M.C.Pass // Polymer. – 1976. – № 9. – P. 807-

69. Brereton, M.G. Hysteresis of the stress-induced crystalline phase transition in poly-(butylene terephthalate) / M.G.Brereton, G.R.Davies, R.Jakeways, T.Swith, J.M.Ward // *Polymer*. – 1978. – V. 19. – № 1. – P. 17-26.
70. Stambaugh, B. Infrared studies of the reversible stress-induced crystal-crystal phase transition of poly-(tetra-methylene terephthalate) / B.Stambaugh, I.B.Lando, I.L.Koenig // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. – 1979. – V. 17. – № 6. – P. 1063-1071.
71. Alter, H. Untersuchungen zum Schmelzverhalten von Polybutylene terephthalat (PBT)-Folien / H.Alter, R.Bonart // *Colloid and polymer science*. – 1980. – V. – 258. – № 3. – P. 332-342
72. Kaito, A. Structure formation in Stretched sheets of poly (btph) / A.Kaito, H.Nakayama // *Journal of Polymer Science*. – 1992. – V. 45. – № 7. – P. 1203-1211.
73. Власов, С.Е. Основы технологии переработки пластмасс / С.Е.Власов, Э.А.Калинчев, Л.Б.Кандырин и др. – М.: Химия, 1995. – 258 с.
74. Фрейзер, А.Г. Высокотермостойкие полимеры / А.Г.Фрейзер. – М.: Наука, 1995. – 258 с.
75. Энциклопедия полимеров. Т. 3. – М.: Советская энциклопедия, 1977. – С. 624-626.
76. Журавлева, И.В. Старение и стабилизация некоторых полиарилатов. / Журавлева И.В. Дис. ... канд. хим. наук. – М., 1965. – 190 с.
77. *Kunststoffe*. – 1996. – V.86. – P. 953.
78. Пат. №5173357, США // Tear-resistant polyester film and laminated sheets comprised of the same. – МКИ В 32 В 27/10, 1992.
79. Fray, M. Multiblock copolymers consisting of polyester and polyaliphatic blocks / M.Fray, J.Sloneski // *Advanced Macromolecular Chemistry*. – 1996. – V. 234. – P. 103-117.
80. Worner, Ch. Toughened poly(butylenes terephthalate)s and blends prepared by simultaneous chain extension, interfacial coupling, and dynamic vulkanisa-

- zation using oxasoline intermediates / Ch.Worner, Ph.MuUer, R.Mulhaupt // Journal of Applied Polymer Science. – 1997. – V. 66. – № 14. – P. 633-642.
81. Пат. № 5208287, США // Thermoplastic elastomers and method for making. – МКИ С 08 L 51/066 1993.
82. Пат. № 5373055, США // Method for producing thermoplastic elastomer compositions. – МКИ С 08 L 37/00 1994.
83. Kozłowska, A. Segmented block copolymers based on oligoamides of dimerized fatty acid and poly(butylene terephthalate) / A.Kozłowska, J.Słonecki // Polymer. – 1998. – V. 43. – № 3. – P. 188-191.
84. Radder, A.M. Bone-bonding behavior of poly(ethylene oxide)- polybutylene terephthalate copolymer coatings and bulk implants: A comparative study / A.M.Radder, H.Leenders, C.A.van Blitterswijk // Biomaterials. – 1995. – V. 16. – № 7. – P. 507-513.
85. Ishikawa, M. / M.Ishikawa, Y.Kobayashi // Polymer Science & Technology. – 1995. – V. 52. – № 11. – P. 678-683.
86. El Fray, M. Multiblock copolymers consisting of polyester and polyaliphatic blocks / M.El Fray, J.Słonecki // Die Angewandte Makromolekulare Chemie. – 1996. – V. 234. – № 6. – P. 103-117.
87. Der Kunststoffe markt in Westeuropa // Kunststoffe. – 1998. – V. 88. – № 10. – S. 1654.
88. Тагути Хироси Новейшие тенденции в технологии ПБТФ, потребности в котором возрастают / Хироси Тагути // JETI. Japan Energy and Technol. Intel. – 1990. – V. 58. – № 5. – P. 89.
89. Sportlich gepflegt // Kunststoffe. – 1988. – V. 88. – № 4. – S. 559.
90. PBT bietet konsten vorteile // Kunststoffe. – 1998. – V. 88. – № 1. – S. 80.
91. Заявка № 3215549, Япония. 1990 / Иоседа Син, Карзуми Ито, Дэнсэн Се-ва Трудновоспламеняемые пленки // РЖХим. – ЗТ114П. – 1994.
92. Пат. № 5135973, США. 1990 / Fukasana Tun, Kogina Matsuck, Kurito Magofo. Полиэфирная композиция с повышенной огнестойкостью // РЖХим. 6Т29П. – 1994. –

93. Пат. № 41383869, ФРГ. 1991 / Gareiss Bugitte, Schlickting Karl. Огнестойкие термопластичные композиции // РЖХим. – 7Т40П. – 1994.
94. Пат. № 5194477, США. 1990 / Liu Ping Y., McIntch Linola. Композиция с пониженной горючестью // РЖХим. – 13Т32П. – 1994.
95. Пат. № 5135973, США. 1990 / Shimo Tsuma Sanac, Suruka Akiro, Matagana Toshio. Композиция с пониженной горючестью для изготовления электротехнических деталей. // РЖХим. – 6Т29П. – 1994.
96. Михайлин, Ю.А. Применение полимерных материалов в автомобилестроении / Ю.А.Михайлин // Полимерные материалы, изделия, оборудование, технологии. – 2000. – № 3. – С. 1, 6-7.
97. Matis, V. Автомобильные бамперы из ударопрочного модифицированного пластика на основе полибутилентерефталата с поликарбонатом / V.Matis // Plasty and kaut. – 1996. – V. 33. – № 4. – P. 125.
98. Микитаев, А.К. Отчет по теме «Разработка полимерных композиционных материалов на основе полибутилентерефталата для стоматологического инструментария» / А.К.Микитаев, И.П.Сторожук, В.Н.Шелгаев. – М.: ГНУ Центр по композиционным материалам Минобразования России, 1997. – 75 с.
99. Заявка № 19512407, ФРГ. 1995 / Gareiss Brigitte, Knoll Manfred, Plachetts Christoph. Негорючая термопластичная композиция // ВИНТИ СНП [ISSN 1561-7866]. 1998-07.
100. Заявка № 211555 Япония, 1989 / Нагино Хиронори, Накао Такуо, Курацудзи Такатоси. Полиэфирная композиция // ВИ1ЖТИ СНП [ISSN 1561-7866]. 1996-03.
101. Vaachs, T. Компаунды полибутилентерефталата и полиэтилентерефталата / T.Vaachs // Kunststoffe. – 1998. – V. 88. – № 10. – S. 1720-1728.
102. Mapleston, P. Новые полибутилентерефталатные материалы / P.Mapleston // Modern Plastics. – 1999. – V. 29. – № 1. – P. 59.
103. Grande, J.A. / J.A.Grande // Modern Plastics International. – 1997. – V. 27. – № 3. – P. 24.

104. Grande, J.A. Thinwall RIM faskia system vies with injection molded TRO. / J.A.Grande // Modern Plastics International. – 1997. – V. 27. – № 3. – P. 28.
105. Tomasini, M. PBT – a very special polyester / M.Tomasini // Chemical Fibers International. – 1997. – V. 47. – № 1. – P. 36-39.
106. Mathur, M.R. Heat setting of poli(butyleneterephtalate) / M M.R.athur, S.R.Shukla, P.B.Sawant // Polymer – 1996. – V. 28. – № 3. – P. 189-192.
107. Пат. № 5458949, США // Film for high heat-sensitive stencil paper. – МКИ В 32 В 27/06, 1994.
108. Заявка № 41389, ФРГ // Термопластичная смесь полиуретана и полиэфи- ров ароматических полкарбоновых кислот. – РЖХим. – 6Т 39П. – 1994.
109. Пат. № 5108806, США // Heat-sealable polybutylene terephtalate film. – МКИ С 08 L 67/02, 1990.
110. Пат. № 5442000, США // Connector molding composition comprising an impact modified and stabilized polyester. – МКИ С 08 L 67/02, 1993.
111. Пат. № 5086104, США // Polyester resin compositions exhibiting long-term temperature resistance, and molded articles formed of the same. – МКИ С 08 К 5/37, 1991.
112. Пат. № 5049603, США // Polyester resin composition and molded articles thereof. – МКИ С 08 К 5/527, 1990.
113. PBT bietet Kostenvorteile // Kunststoffe. – 1998. – V. 88. – № 1. – P. 80.
114. Давыдов, В.М. Применение полибутилентерефталата в качестве оболочек оптических кабелей / Давыдов В.М., Давыдов Э.М., Микитаев А.К. // Вестник КБГУ. – 2003. – С. 120.
115. Новые полимерные материалы. Полибутилентерефталат // Коре дзайре. Eng. Mater. – 1986. – V. 34. – № 9. – P. 86-87.
116. Пат. № 3696171, США. // Композиции из полибутилентерефталата и полиоксиметилена. – РЖХим. – 14С 422 П. – 1973.
117. Заявка № 3810078, ФРГ // Получение термопластичной смеси полимеров. – РЖХим. – 12Т 108П. – 1990.
118. Заявка № 4314040, ФРГ. // Термопластичные формовочные композиции

- из ПБТФ, термопластичного полиуретана и эластомера. – РЖХим. – 5Т 45П. – 1996.
119. Chang, P. Toughness and Strength of PBT /PBT co-poly (ethirimide esters) blends / P.Chang, J.A.Donovan // 3rd Eur. Symp. Polym. Blends. Cambrig. 24-26. July. 1990. – London: 1990. – CE 811- E 814.
120. Заявка № 54-150457, Япония // Стойкая к ударным нагрузкам композиция с низким модулем упругости. – РЖХим. – 19С 113П. – 1980.
121. Заявка № 3100902, ФРГ // Полиалкилентерефталаты с высокой ударной вязкостью. – РЖХим. – 15С 359П. – 1983.
122. Заявка № 60-161455, Япония // Композиция на основе ПБТФ. – РЖХим. – 14Т 88П. – 1986.
123. Пат. № 4954568, США // Композиция с повышенной ударопрочностью, содержащая термпластичные полиэфиры и модифицирующие блоксополимеры. – РЖХим. – 20Т 9П. – 1991.
124. Пат. № 5340875, США // Смеси полибутилентерефталата и стирольных сополимеров, содержащих метакриловую кислоту. – РЖХим. – 14Т 43П. – 1996.
125. Bosu, D. Correlation of reinforcement efficiency factor with fibre reinforced PBT/ABS/SMA compositics / D.Bosu, A.N.Banerjee // Indian journal of engineering and materials sciences. – 1996. – V. 3. – № 6. – P. 262-263.
126. Заявка №2345458, ФРГ // Формовочные массы на основе ПБТ. – РЖХим. – 22Т126П – 1975.
127. Пат. № 59881628, США // Формованные изделия из термопластов. – РЖХим. – 20Т 79П. – 2000.
128. Заявка № 1103657, Япония // Поликарбонатные композиции. – РЖХим. – 5Т 90П. – 1990.
129. Avramov, I.A. Polymers with improved mechanical properties / I.A.Avramov, N.V.Avramova // Bulg. Chemical Communications. – 1994. – V. 27. – № 1. – P. 125-129.
130. Пат. № 4816510, США // Композиции, содержащие совместимые поли-

- фениленоксид и линейный полиэфир и слюду как усиливающий наполнитель. – РЖХим. – 3Т 53П. – 1990.
131. Заявка № 1-144458, Япония // Термопластичный полимер. – РЖХим. – 17Т 73П. – 1990.
132. Заявка № 2345459, ФРГ // Формовочная композиция на основе полибутилентерефталата. – РЖХим. – 22Т 121М. – 1975.
133. Заявка № 2-311555, Япония // Полимерная композиция. – РЖХим. – 3Т 57П. – 1996.
134. Ajji, A. Rheology and morphology of some thermoplastic blends with a liquid crystalline copolyester / A.Ajji, P.A.Gighac // Polymer Engineering & Science. – 1992. – V. 32. – № 13. – P. 903-908.
135. Chang, J.-H. Blends of thermotropic liquid crystalline polyesters and poly(butylene terephthalate): Thermal mechanical and morphological properties / J.-H.Chang, J.Jin // Polymer Engineering & Science. – 1995. – V. 35. – № 20. – P. 1605-1641.
136. Misra, A. Processing of blends of liquid crystalline polymers with conventional polymers / A.Misra, A.Thomas, D.Acharyya // 33rd IUPAC, Int. Symp. Macromol. Montree. July 8-13. 1990. Book Aostz [Montreal]: 1990. – P. 387.
137. Максимов, Р.Д. Структура и свойства смесей жидкокристаллического сополиэфира с полибутилентерефталатом / Р.Д.Максимов, Т.Стежински, И.Гарбарчик // Механика композитных материалов. – 1996. – Т. 32. – № 5. – С. 676-689.
138. Moon, H.-S. Molecular orientation and mechanical properties of polymer blends of PBT and a liquid crystalline polyester / H.-S.Moon, J.-K.Park, J.-H.Lin // Journal of Applied Polymer Science. – 1996. – V. 59. – № 3. – P. 489-498.
139. Santamarfa, A. Rheology, dimensional Stability and thermal properties of blends containing liquid crystalline copolyesters / A.Santamarfa, O.Pene, M.E.Munoz, A.Zaldua // 3rd Eur Symp. Polym. Blends. Cambridge 24026 July. 1990. London. 1990. C.D. 21/1-D.21/3.

140. Kryszewski, M. Nanointercalates novel class of materials with promising properties / M.Kryszewski // *Synthetic Metals*. – 2000. – V. 109. – P. 47-54.
141. Pinnavia, T.J. Intercalated Clay Catalaysts / T.J.Pinnavia // *Science*. – 1983. – V. 220. – P. 365.
142. Lagaly, G. From Clay Mineral-Polymer Interactions to Clay Mineral-Polymer Nanocomposites / G.Lagaly, T.J.Pinnavaia // *Applied Clay Science*. – 1999. – V. 15. – P. 312.
143. Blumstein, R. Polymerization of Monolayers. VI. Influence of the Nature of the Exchangeable Ion on the Tacticity of Insertion Poly(Methyl Methacrylate) / R.Blumstein, K.K.Parikh, S.L.Malhotra // *Journal of Polymer Science*. – 1971. – V. 9. – P. 1681.
144. Beall, G.W. Chemistry and Technology of Polymer Additives / G.W.Beall, S.J.Tsipursky. Ed. S. By Al-Malaika, A. Golovoy, C.A. Wilkie Oxford: Blackwell Science Ltd. - 1999. - Ch. 15.
145. Weiss, A. / A.Weiss // *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*. – 1963. – B. 2. – S. 697.
146. Шаркина Э.В. Структура и свойства органоминеральных соединений / Э.В.Шаркина. – Киев: Наукова думка, 1976.
147. Shi, H. Intercalated effects on the reinforcement properties of polymerorgano-clay nanocomposites / H.Shi, T.Lan, T.J.Pinnavaia // *Chemistry of Materials*. – 1996. – V. 8. – P. 1584.
148. Segermann, E. / E.Segermann // *Journal of the American Chemical Society*. – 1970. – V. 68. – P. 1946.
149. Greenland, D.J. / D.J.Greenland, R.H.Laby, I.P.Quirk // *Transactions of the Faraday Society*. – 1965. – V. 61. – P. 2031.
150. Bower, C.A. / C.A.Bower // *Iowa Agricultural Experiment Station Research Bull*. – 1949. – V. 362. – P. 39.
151. Усков, И.А. / И.А. Усков // *Высокомолекулярные соединения* – 1960. – Т. 2. – № 6. – С. 926.
152. Blumstein, A. Polymerization of adsorbed monolayers: II. Thermal degrada-

- tion of the inserted polymers / A.Blumstein // Bulletin of the Chemical Society. – 1961. – P. 889.
153. Greenland, D.J. Adsorption of polyvinyl alcohols by montmorillonite / D.J.Greenland // Journal of Colloid Science. – 1963. – V. 18. – P. 647.
154. Tanihara, K. / K.Tanihara, M.Nakagama // Nippon Kagaku Kaishi. – 1975. – V. 5. – P. 782.
155. Shen, Y.H. Preparations of organobentonite using nonionic surfactants / Y.H.Shen // Chemosphere. – 2001. – Ch. 44. – P. 989-995.
156. Пат. № 4739007, США. // Composite material and process for manufacturing same. Okada A., Fukoshima Y., Inagaki S., Usuki A., Sugiyama S., Kurashi T., Kamigaito O. – 1988.
157. Zilg, C. / C.Zilg, F.Dietsche, B.Hoffman, C.Dietrich, R.Mulhaupt // Proc. Eur. Conf. «Eurofiller 99». – Villeurbanne – France, 1999. – P. 110.
158. Zilg, C. / C.Zilg, P.Reichert, F.Dietsche, T.Engelhardt, R.Mulhaupt // Kunststoffe. – 1998. – V. 88. – P. 1812.
159. Giannelis, E.P. Polymer layered silicate nanocomposites / E.P.Giannelis // Advanced Materials. – 1996. – V. 8. – P. 29.
160. Lagaly, G. Introduction: from Clay Mineral-polymer Interactions to Clay Mineral-polymer Nanocomposites / G.Lagaly // Applied Clay Science. – 1999. – V. 15. – P. 1.
161. Frisch, H.L. Nanocomposites Prepared by Threading Polymer Chains through Zeolites, Mesoporous Silica, or Silica Nanotubes / H.L.Frisch, J.E.Mark // Chemistry of Materials. – 1996. – V. 8. – P. 1736.
162. Sikka, M. Nanocomposites Prepared by Threading Polymer Chains through Zeolites, Mesoporous Silica, or Silica Nanotubes / M.Sikka, L.N.Cerini, e.a. // Journal of Polymer Science part B. – 1996. – V. 34. – P. 1443.
163. Manias, E. / E.Manias, A.Touny, L.Wu, K.Strawhecker, B.Lu, T.C.Chung // Journal of Polymer Science. – 2001. – V. 13. – P. 3516.
164. Kawasumi, M. Preparation and Mechanical Properties of Polypropylene-Clay Hybrids / M.Kawasumi, N.Hasegawa, M.Kato, A.Usuki, A.Okada //

- Macromolecules. – 1997. – V. 30. – P. 6333.
165. Vaia, R.A. Relaxations of Confined Chains in Polymer Nanocomposites: Glass Transition Properties of Poly-(ethylene oxide) Intercalated in Montmorillonite / R.A.Vaia, B.B.Sauer, K.T.Oliver, E.P.Giannelis // Journal of Polymer Science: Part B. – 1997. – V. 35. – P. 59.
 166. Tjong, S.C. Novel Preparation and Properties of Polypropylene-Vermiculite Nanocomposites / S.C.Tjong, Y.Meng, A.S.Hay // Chemistry of Materials. – 2002. – V. 14. – P. 44.
 167. Wang, K.H. Deformation Behavior of Polyethylene/Silicate Nanocomposites As Studied by Real-Time Wide-Angle X-ray Scattering / K.H.Wang, I.J.Chung, e.a. // Macromolecules. – 2002. – V. 35. – P. 5529.
 168. Kojima, Y. Synthesis of nylon 6-clay hybrid by montmorillonite intercalated with caprolactam / Y.Kojima, A.Usuki, M.Kawasumi, A.Okada, T.Kurauchi, O.Kamigaito // Journal of Polymer Science: Part A. – 1993. – V. 31. – P. 983.
 169. Kojima, Y. One-pot synthesis of nylon 6-clay hybrid / Y.Kojima, A.Usuki, M.Kawasumi, A.Okada, T.Kurauchi, O.Kamigaito // Journal of Polymer Science. – 1993. – V. 31. – P. 1755.
 170. Lee, D.C. Preparation and characterization of PMMA-clay hybrid composite by emulsion polymerization / D.C.Lee, L.W.Jang // Journal of Applied Polymer Science. – 1996. – V. 61. – P. 1117.
 171. Noh, H. Synthesis and characterization of PS-clay nanocomposite by emulsion polymerization / H.Noh, D.C.Lee // Polymer Bulletin. – 1999. – V. 74. – P. 2811.
 172. Bandyopadhyay, S. / S.Bandyopadhyay, E.P.Giannelis // Polymer Engineering & Science. – 2000. – V. 82. – P. 208.
 173. Choi, Y.S. Synthesis of Exfoliated PMMA/Na-MMT Nanocomposites via Soap-Free Emulsion Polymerization / Y.S.Choi, M.H.Choi, W K.H.ang, S.O.Kim, Y.K.Kim, I.J.Chung // Macromolecules. – 2001. – V. 34. – P. 8978.
 174. Choi, Y.S. Synthesis of exfoliated acrylonitrile–butadiene–styrene copolymer (ABS) clay nanocomposites: role of clay as a colloidal stabilizer / Y.S.Choi,

- M.Z.Xu, I.Chung // *J. Polymer* – 2005. – V. 46. – P. 531.
175. Wang, D. A Comparison Of Various Methods For The Preparation Of Polystyrene And Poly(Methyl Methacrylate) Nanocomposites / D.Wang, J.Zhu, Q.You, C.A.Wilkie // *Chemistry of Materials*. – 2002. – V. 14. – P. 3837.
176. Greenland, D.J. Adsorption of polyvinylalcohols by montmorillonite / D.J.Greenland // *Journal of Colloid Science*. – 1963. – V. 18. – P. 647-664.
177. Ogata, N. Poly(vinyl alcohol)–clay blend prepared using water as solvent / N.Ogata, S.Kawakage, T.Ogihara // *Journal of Applied Polymer Science*. – 1997. – V. 66. – P. 573–581.
178. Parfitt, R.L. Adsorption of poly–(ethylene glycols) on montmorillonite / R.L.Parfitt, D.J.Greenland // *Clay Mineral*. – 1970. – V. 8. – P. 305-323.
179. Zhao, X. Adsorption of polyethylene glycol from aqueous solutions on montmorillonite clays / X.Zhao, K.Urano, S.Ogasawara // *Journal of Colloid Science*. – 1989. – V. 67. – P. 899-906.
180. Ruiz-Hitzky, E. Nanocomposite materials with controlled ion mobility / E.Ruiz-Hitzky, P.Aranda, B.Casal, J.C.Galvan // *Advanced Materials*. – 1995. – V. 7. – P. 601-620.
181. Billingham, J. Adsorption of polyamine, polyacrylic acid and polyethylene glycol on montmorillonite: an in situ study using ATRFTIR / J.Billingham, C.Breen, J.Yarwood // *Vibrational Spectroscopy*. – 1997. – V. 14. – P. 19-34.
182. Levy, R. Interlayer adsorption of polyvinylpyrrolidone on montmorillonite / R.Levy, C.W.Francis // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1975. – V.50. – P.442–450.
183. Weimer, M. Direct Synthesis of Dispersed Nanocomposites by in Situ Living Free Radical Polymerization Using a SilicateAnchored Initiator / M.Weimer, H.Chen, E.Giannelis, D.Sogah // *Journal of the American Chemical Society*. – 1999. – V. 121. – P. 1615.
184. Ke, Y. Crystallization, properties, and crystal and nanoscale morphology of PET–clay nanocomposites / Y.Ke, C.Long, Z.Qi // *Journal of Applied Polymer Science*. – 1999. – V. 71. – P. 1139.

185. Sekelik, D.J. Oxygen barrier properties of crystallized and talc-filled poly(ethylene terephthalate) / D.J.Sekelik, S.S.Nazarenko, D.Schiraldi, A.Hiltner, E.M.Baer // *Journal of Polymer Science. Part B: Polymer Physics*. – 1999. – V. 37. – P. 847.
186. Davis, C.H. Effects of meltprocessing conditions on the quality of poly(ethylene terephthalate) montmorillonite clay nanocomposites / C.H.Davis, L.J.Mathias, J.W.Gilman, D.A.Schiraldi, J.R.Shields, P.Trulove, T.E.Sutto, H.C.Delong // *Journal of Polymer Science*. – 2002. – V. 40. – P. 2661.
187. Imai, Y. High Modulus Poly(ethylene terephthalate)/Expandable Fluorine Mica Nanocomposites with a Novel Reactive Compatibilizer / Y.Imai, S.Nishimura, E.Abe // *Chemistry of Materials*. – 2002. – V. 14. – P. 477.
188. Leu, C.M. Synthesis and Properties of Covalently Bonded Layered Silicates/Polyimide (BTDA-ODA) Nanocomposites / C.M.Leu, Z.W.Wu, K.H.Wei // *Chemistry of Materials*. – 2002. – V. 14. – P. 3016.
189. Messersmith, P.B. Synthesis and Characterization of Layered Silicate Epoxy Nanocomposites / P.B.Messersmith, E.P.Giannelis // *Chemistry of Materials*. – 1994. – V. 6. – P. 1719.
190. Lan, T. / I Clay Reinforced Epoxy Nanocomposites / T.Lan, T.J.Pinnavaia // *Chemistry of Materials*. – 1994. – V. 6. – P. 2216.
191. Lan, T. Mechanism of Clay Tactoid Exfoliation in Epoxy–Clay Nanocomposites / T.Lan, P.D.Kaviratna, T.J.Pinnavaia // *Chemistry of Materials*. – 1995. – V. 7. – P. 2144.
192. Wang, Z. Hybrid Organic–Inorganic Nanocomposites Formed from an Epoxy Polymer and a Layered Silicic Acid (Magadiite) / Z.Wang, T.Lan, T.J.Pinnavaia // *Chemistry of Materials*. – 1996. – V. 8. – P. 2200.
193. Wang, Z. Nanolayer Reinforcement of Elastomeric Polyurethane / Z.Wang, T.J.Pinnavaia // *Chemistry of Materials*. – 1998. – V. 10. – P. 3769.
194. Burnside, S.D. Synthesis and properties of new poly(dimethylsiloxane) nanocomposites / S.D.Burnside, E.P.Giannelis // *Chemistry of Materials*. – 1995. –

V. 7. – P. 1596.

195. Arada, P. Polymer-salt intercalation complexes in layer silicates / P.Arada, E.Ruiz-Hitzky // *Advanced Materials*. – 1990. – V. 2. – P. 545.
196. Arada, P. Poly(ethylene oxide)-silicate intercalation materials / P.Arada, E.Ruiz-Hitzky // *Chemistry of Materials*. – 1992. – V. 4. – P. 1395.
197. Wu, J. Structural, thermal, and electrical characterization of layered nanocomposites derived from sodium-montmorillonite and polyethers / J.Wu, M.M.Lerner // *Chemistry of Materials*. – 1993. – V. 5. – P. 835.
198. Tunney, J.J. Aluminosilicate Nanocomposite Materials. Poly(ethylene glycol)-Kaolinite Intercalates / J.J.Tunney, C.Detellier // *Chemistry of Materials*. – 1996. – V. 8. – P. 927.
199. Jeon, H.G. Morphology of polymer/silicate nanocomposites high density polyethylene and a nitrile copolymer / H.G.Jeon, H.T.Jung, S.D.Hudson // *Polymer Bulletin*. – 1998. – V. 41. – P. 107.
200. Fisher, H.R. Nanocomposites from polymers and layered minerals / H.R.Fisher, L.H.Gielgens // *Acta Polymerica*. – 1999. – B. 50. – S. 122.
201. Vaia, R.A. Synthesis and properties of two-dimensional nano-structures by direct intercalation of polymer melts in layered silicates / R.A.Vaia, H.Ishii, E.P.Giannelis // *Chemistry of Materials*. – 1993. – V. 5. – P. 1694.
202. Vaia, R.A. New polymer electrolyte nanocomposites: melt intercalation of poly-(ethylene oxide) in mica-type silicates / R.A.Vaia, S.Vasudevan, W.Krawiec, L.G.Scanlon, E.P.Giannelis // *Advanced Materials*. – 1995. – V. 7. – P. 154.
203. Vaia, R.A. Microstructural Evolution of Melt Intercalated Polymer-Organically Modified Layered Silicates Nanocomposites / R.A.Vaia, K.D.Jandt, E.J.Kramer, E.P.Giannelis // *Chemistry of Materials*. – 1996. – V. 8. – P. 2628.
204. Forte, C. Structure determination of clay/methyl methacrylate copolymer interlayer complexes by means of ¹³C solid state n.m.r. / C.Forte, M.Geppi, S.Giambertini, G.Ruggeri, C.A.Veracini, B.Mondez // *Polymer*. – 1998. –

V. 39. – № 12. – P. 2651.

205. Kurauchi, T. / T.Kurauchi, A.Okada, T.Nomura, T.Nishio, S.Saegua, R.Deguchi // SAE Technical Paper. Japan. – 1991. – Ser. 910584.
206. Giannelis, E.P. / E.P.Giannelis, V.Metrova, O.Tse, R.A.Vaia, T.Sung // Proc. Int. Conf. Synthesis and Processing of Ceramics: Scientific Issues. Pittsburg: PA, 1992.
207. Wang, M.S. Clay-Polymer Nanocomposites Formed from Acidic Derivatives of Montmorillonite and an Epoxy Resin / M.S.Wang, T.J.Pinnavaia // Chemistry of Materials. – 1994. – V. 6. – P. 468.
208. Vavia, R.A. Polymer Melt Intercalation in Organically-Modified Layered Silicates: Model Predictions and Experiment / R.A.Vavia, E.P.Giannelis // Macromolecules. – 1997. – V. 30. – P. 8000.
209. Ruiz-Hizky, E. Conducting Polymers Intercalated in Layered Solids / E.Ruiz-Hizky // Advanced Materials. – 1993. – V. 3. – P. 334.
210. Lan, T. On the nature of polyimide-clay hybrid composites / T.Lan, P.D.Kaviratna, T.J.Pinnavaia // Chemistry of Materials. – 1994. – V. 6. – P. 573-575.
211. Yano, K. Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid films / K.Yano, A.Usuki, A.Okada // Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. – 1997. – V. 35. – P. 2289-2294.
212. Tortora, M. Structural characterization and transport properties of organically modified montmorillonite/polyurethane nanocomposites / M.Tortora, G.Gorrasia, V.Vittoriaa, G.Gallib, S.Ritrovatib, E.Chiellinib // Polymer. – 2002. – V. 43. – P. 6147-6157.
213. Микитаев, А.К. Нанокompозитные полимерные материалы на основе органоглин с повышенной огнестойкостью / А.К.Микитаев, А.А.Каладжян, О.Б.Леднев, М.А.Микитаев, Э.М.Давыдов // Пластические массы. – 2005. – № 4. – С. 26-31.
214. Ломакин, С.М. Полимерные нанокompозиты пониженной горючести на основе слоистых силикатов / С.М.Ломакин, Г.Е.Заиков // Высокомоле-

- кулярные соединения Б. – 2005. – Т. 47 – № 1. – С. 104-120.
215. Евсикова, О.В. Синтез, набухание и адсорбционные свойства композитов на основе полиакриламидного геля и бентонита натрия / О.В.Евсикова, С.Г.Стародубцев, А.Р.Хохлов // Высокомолекулярные соединения А. – 2002. – Т. 44. – № 5. – С. 802-808.
216. Петров, Р.В. Искусственные антигены и вакцины / Р.В.Петров, Р.М.Хайтов. – М.: Медицина, 1988. – 288 с.
217. Полимеры медицинского назначения: Пер. с япон. / Под ред. С.Манабу. – М.: Медицина, 1981. – 248 с.
218. Сб. «Итоги науки и техники». Сер. "Химия и технология медико-биологических полимеров" / Под ред. Н.А.Платэ. – М.: Химия (т. 10, 1976 г.; т. 16, 1981; т. 20, 1985; т. 21, 1986).
219. Платэ, Н.А. Физиологически активные полимеры / Н.А.Платэ, А.Е.Васильев. – М.: Химия, 1986. – 296 с.
220. Gilman, J.W. / J.W.Gilman, T.Kashiwagi, M.R.Nyden, J.E.Brown, C.L.Jackson, S.M.Lomakin, E.P.Giannelis, E.Manias // Chemistry and Technology of Polymer Additives / Ed by Blackwell Sci. Inc. – 1999. – Ch. 14. – P. 249.
221. Li, X. / X.Li, T.Kang, W.J.Cho, J.K.Lee, C.S.На // Macromolecular Rapid Communications. – 2002. – V. 23. – P. 215-219.
222. Микитаев, А.К. Нанокompозитные полимерные материалы на основе органоглин / А.К.Микитаев, А.А.Каладжян, О.Б.Леднев, М.А.Микитаев //Пластические массы. – 2004. – № 12. – С. 45-50.
223. Yang, Y. Preparation and properties of hybrids of organo-soluble polyimide and montmorillonite with various chemical surface modifications methods / Y.Yang, Z.-K.Zhu, J.Yin, X.-Y.Wang, Z.-E.Qi // Polymer. – 1999. – V. 40. – P. 4407-4414.
224. Mikitaev, A.K. Polymer/Silicate Nanocomposites and Organomodified Clays / A.K.Mikitaev, O.B.Lednev, A.Yu.Bedanokov, M.A.Mikitaev // Polymers, Polymer Blends, Polymer Composites and Filled Polymer. Synthesis, Proper-

- ties, Application. New-York: Nova Science Publishers, 2006. – P. 11.
225. Gilman, J. / J.Gilman, T.Kashiwagi, S.Lomakin, E.Giannelis, E.Manias, J.Lichtenhan, P.Jones // In: Fire Retardancy of Polymers: the Use of Intumescence. – Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1998. – P. 203-221.
226. Gilman, J. / J.Gilman, A.Morgan // 10th Annual BCC Conference. – May 24 – 26. – 1999.
227. Леднев, О.Б. Синтез и свойства полибутилентерефталатных нанокомпози- тов на основе органо-модифицированного монтмориллонита / О.Б.Леднев, А.А.Каладжян, М.А.Микитаев // II Междунар. конф. «Но- вые полимерные материалы», Нальчик: 2005.
228. Аид, А.И.А. Способ рециклинга полиэтилентерефталата / А.И.А.Аид, А.Ю.Беданок, О.Б.Леднев // Малый полимерный конгресс. – Москва. – 2005. – С. 57.
229. Gilman, J.W. / J.W.Gilman, T.Kashiwagi, J.E.Brown, S.M.Lomakin, E.P.Giannelis, E.Manias // Proc. 43 Int. Symp. SAMPE / Ed. by H.S.Kliger, B.Rasmussen, L.A.Palito, T.V.Tolle. – Anaheim, CA. 1998. – P. 1053.
230. Копылов, В.В. Замедлители горения полимерных материалов / В.В.Копылов. – М.: Химия, 1980. – 269 с.
231. Микитаев, А.К. Конкурентноспособный отечественный ПБТ / А.К.Микитаев, В.Н.Шелгаев, М.А.Новикова, З.З.Аларханова // Вестник КБГУ. – 2002. – С. 113-116.
232. Шаов, А.Х. Фосфонаты в качестве модификаторов и стабилизаторов по- лимерных материалов / А.Х.Шаов, З.З.Аларханова // Сборник статей профессорско-преподавательского состава Чеченского госпединститута. – Грозный: 2001. – С. 116-132.
233. Гвоздев, Д.В. Повышение устойчивости полибутилентерефталата к тер- мическим воздействиям / Д.В.Гвоздев, А.Б.Блюменфельд, Е.В.Калугина и др. // Производство и переработка пластмасс и синтетических смол (НИИТЭХИМ), 1990. № 2. – С. 12-15.
234. Гвоздев, Д.В. Полибутилентерефталат с повышенной устойчивостью к

- термическим воздействиям / Д.В.Гвоздев, А.Б.Блюменфельд, М.Л.Кацевман // Полимерные материалы и их исследования. (Каунас). – 1988. – № 18. – С. 2.
235. Хараев, А.М. Огнестойкие ароматические полиэфиры / А.М.Хараев, А.Х.Шаов, Т.А.Барукаев, З.З.Аларханова // Материалы европейской конференции по огнестойким полимерам. – Италия. Алессандрия. 24–27 июня. 2001.
236. Шелгаев, В.Н. Причины эффективной стабилизации комплексными системами в процессе синтеза полиэфиров / В.Н.Шелгаев, А.К.Микитаев, З.З.Аларханова, Л.С.Шибряева // Мат. Всеросс. конференции с международным участием «Современные проблемы химии ВМС: Высокоэффективные и экологически безопасные процессы синтеза природных и синтетических полимеров и материалов на их основе». – Улан-Удэ, 20-27 августа 2002 г. – Улан-Удэ: 2002.
237. Шляпников, Ю.А. Антиокислительная стабилизация полимеров / Ю.А.Шляпников, С.Г.Кирюшкин, А.П.Марьин. – М.: Химия, 1986. – 256 с.
238. Беллами, Л. Инфракрасные спектры сложных молекул / Л.Беллами. – М.: ИЛ, 1963. – С. 18.
239. Наканиси, К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений / К.Наканиси. – М.: Мир, 1965. – С. 93.
240. Коварская, Б.М. Термическая стабильность гетероцепных полимеров / Б.М.Коварская, А.Б.Блюменфельд, И.И.Левантовская. – М.: Химия, 1977. – 165 с.
241. Коварская, Б.М. Термоокислительная деструкция полиэтилентерефталата / Б.М.Коварская, И.И.Левантовская, А.Б.Блюменфельд, Р.В.Дралюк // Пластические массы. – 1968. – № 5. – С. 42-47.
242. Vuxbaum, L.H. Reaction of molecular oxygen with poly(ethyleneterephthalate): studies with Model compounds / L.H.Vuxbaum // Journal of the American Chemical Society. – 1967. – V. 8. – P. 552-557.

243. Vuxbaum, L.H. / L.H.Vuxbaum // *Angewandte Chemie*. – 1968. – V. 80. – P. 225-233.
244. Борукаев, Т.А. Стабилизация и модификация полибутилентерефталатов различными добавками / Т.А.Борукаев, Н.И.Машуков, А.К.Микитаев. – Нальчик: 2002. – 80 с.
245. Гладышев, Г.П. Стабилизация термостойких полимеров / Г.П.Гладышев, Ю.А.Ершов, О.А.Шустова. – М.: Химия, 1979. – 272 с.
246. McNeill, I.E. Thermal degradation Studies of terephthalate polyester: 1. Poly(alkylene terephthalates). / I.E.McNeill, M.Bounekhel // *Polymer degradation and stability*. – 1991. – V. 34. – № 1. – P. 187-197.
247. Лиу Пинг, И. Огнестойкая полиэфирная композиция / И.Лиу Пинг, И.Лиу Нон // *РЖХим.*– 24Т59П. – 1994.
248. Копылов, В.В. Полимерные материалы с пониженной горючестью / В.В.Копылов, С.Н.Новиков, Л.А.Оксентьевич и др. – М.: Химия, 1986. – 222 с.
249. Булгаков, В.К. Моделирование горения полимерных материалов / В.К.Булгаков, В.И.Кодолов, А.М.Липаков. – М.: Химия, 1990. – 238 с.
250. Заявка №2715662, Франция. *Materialx polymer ress, difficilement combustibles, leur proce de pre parathion et leur utilization pour lobteution d articles difficilement combustibles.*//Brault A., Bourdais C., Soc. Acome. – 9901157; Заявл. 02.02.1994. Оpubл. 04.08. 1995.
251. ГОСТ 28157–89. Пластмассы. Методы определения стойкости к горению. – М.: Стандартиформ, 1989. – 8 с.
252. Van Webeeke, L. Flammhemmung von Kunststoffen: eine Gesamtubersicht GAK: Gummi, Fasern / L.Van Webeeke // *Kunststoffe*. – 2001. – V. 54. – № 7. – S. 460-463.
253. *Block-copolymers* / Ed. By D.C. Allport, W.H. Janes – London: Appl. Sci. Publ., 1973. – 620 p.

254. Block and Graft copolymerization / Ed. By R. J. Ceresa. – London: Wiley, 1973. – V. 1. – 371 p.
255. Глуховской, В.С. Термоэластопласты с полярными блоками / В.С.Глуховской, Г.И.Попова, И.П.Сторожук. – М.: Изд-во ЦНИИТЭ Нефтехим. Серия: Промышленность синтетического каучука, 1985. – 43 с.
256. Ношей, А. Блок-сополимеры. Критический обзор / Пер. с англ. под ред. Ю.К. Годовского / А.Ношей, Дж.Мак-Грат. – М.: Мир, 1980. – 480 с.
257. Алакаева, З.Т. Исследование физико-механических свойств сополиэфиров на основе полибутилентерефталата. // Мат. II Всеросс. научн.-практ. конф. «Новые полимерные композиционные материалы» / З.Т.Алакаева, Т.А.Борукаев, Н.И.Машуков, А.К.Микитаев, М.А.Микитаев. – Нальчик: 2005. – С. 65-68.
258. Хрусталева, Е.Н. Новые титанорганические катализаторы для переэтерификации и поликонденсации / Е.Н.Хрусталева, М.А.Кочиева, Л.И.Фридман, В.Г.Лундина и др. // Пластические массы. – 1984. – № 10. – С. 6-8.
259. Силинг, М.И. Поликонденсация. Физико-химические основы и математическое моделирование / М.И.Силинг. – М.: Химия, 1988. – 256 с.
260. Аналитический контроль производства синтетических волокон. Справочное пособие / Под. ред. А.С.Чеголи и Н.М.Кваша. – М.: Химия, 1982. – 256 с.
261. Козлов, Г.В. Оценка вкладов механизмов пластической деформации в ударную прочность полимеров / Г.В.Козлов, В.Н.Белоусов, А.К.Микитаев // Докл. АН СССР. – 1984. – Т. 274. – № 2. – С. 338-342.
262. Болдырев, А.М. Инфракрасные спектры минералов / А.М.Болдырев. – М.: Педра. 1976. – 199 с.
263. Плюснина, И.И. Инфракрасные спектры минералов / И.И.Плуснина. –

- М.: МГУ. – 1977. – 175 с.
264. Плюснина, И.И. Инфракрасные спектры силикатов / И.И.Плюснина. – М.: МГУ. – 1966. – 189 с.
265. Зинюк, Р.Ю. ИК-спектроскопия в неорганической технологии / Р.Ю.Зинюк, А.Г.Валиков, И.Б.Гавриленко, А.М.Шевяков. – Л.: Химия, 1983. – 218 с.
266. Фокличев, В.Г. Диагностические спектры минералов / В.Г.Фокличев. – М.: Недра, 1977. – 288 с.
267. Фокличев, В.Г. Диагностические спектры минералов: Справочник / В.Г.Фокличев. – М.: Недра, 1989. – 478 с.
268. Рыбьянец, Т.В. Химический анализ почв: Методические указания Т.В.Рыбьянец. – Ростов-на-Дону: РГУ, 2001. – 32 с.
269. Нафег, М. Alkylammonium montmorillonites / М.Нафег, С.Ј.Рumell // Science and Technology. – 1990. – V. 24. – P. 55-61.
270. Cicek, B. / B.Cicek, G.Kranz // Clay Minerals. – 1981. – V. 16. – P. 151.
271. Тарасевич, Ю.И. Строение и химия поверхности слоистых силикатов Ю.И.Тарасевич. – Киев: Наукова думка, 1988. – 246 с.
272. Legaly, G. / G.Legaly // Clay Minerals. – 1981. – V.16. – P.1-21.
273. Микитаев, А.К. Нанокompозитные материалы на основе органоглин / А.К.Микитаев, А.А.Каладжян, О.Б.Леднев, М.А.Микитаев // Пластические массы. – 2004. – № 12. – С. 45-50.
274. Bedanokov, A.Yu. Properties of polymer nanocomposites based on organo-modified 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.
275. Микитаев, А.К. Способ получения нанокompозитных полибутилентерефталатов / А.К.Микитаев, С.Ю.Хаширова, М.А.Микитаев, В.А.Сазонов, М.Х.Лигидов // Заявка на изобретение № 2011127310 от

01.07.2011.

276. Микитаев, А.К. Нанокompозитный электроизоляционный материал. / А.К.Микитаев, С.Ю.Хаширова, М.А.Микитаев, Л.О.Шоранова, О.Б.Леднев // Заявка на изобретение № 2011124610 от 16.06.2011.
277. Петухов, Б.В. Полиэфирные волокна / Б.В.Петухов. – М.: Химия, 1976, 272 с.
278. Алакаева, З.Т. Исследование свойств блок-сополимеров на основе полибутилентерефталата / З.Т.Алакаева, З.Т.Кожаяева, Р.М.Мамхегов, Б.Т.А.орукаев, М.Х.Лигидов, А.К.Микитаев // Известия КБНЦ РАН. – 2012. – Т. 2. – № 1. – С. 29-31.
279. Алакаева, З.Т. Термические свойства нанокompозитных блок-сополимеров на основе полибутилентерефталата и политетраметилепоксида / З.Т.Алакаева, М.А.Микитаев, О.Б.Леднев // Современ. наукоемкие технологии. – 2012. – № 10. – С. 12-15.
280. Chang, J.-H. Polybutylene (terephthalate)/organoclay nanocomposites prepared by *in situ* interlayer polymerization and its fiber / J.-H.Chang, Uk.An.Yeeng, S.J.Kim, I.Seungsoon // Polymer. – 2003. – № 44. – P. 5655–5661.
281. Mikitaev, A.K. 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. – Vol. 1. – P. 279-305.
282. <http://xreferat.ru/108/960-2-ognestoiekie-kompozicii-na-osnove-polibutilenterefhthalata.html>.
283. Petrović, Z.S. Structure and properties of polyurethane-silica nanocomposites / Z.S.Petrović, I.Javni, A.Waddon, G.Bánhegyi // Journal of Applied Polymer Science. – 2000. – V. 76. – P. 133.
284. Vaia, R.A. Kinetics of polymer melt intercalation / R.A.Vaia, K.D.Jabdt,

- E.J.Kramer, E.P.Giannelis // *Macromolecules*. – 1995. – V. 28. – P. 8080-8085.
285. Giannelis, E.P. Polymer Layered Silicate Nanocomposites / E.P.Giannelis // *Advanced Materials*. – 1996. – V. 8. – P. 29-32.
286. Morgan, A.B. Characterization of polymerlayered silicate (clay) nanocomposites by transmission electron microscopy and Xray diffraction: A comparative study / A.B.Morgan, J.W.Gilman // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2003. – V. 87. – P. 1329 – 1331.
287. Алакаева, З.Т. Исследование физико-химических свойств сополиэфиров на основе полибутилентерефталата / З.Т.Алакаева, Т.А.Борукаев, Н.И.Машуков, А.К.Микитаев, М.А.Микитаев // *Мат. II Всеросс. научн.-практ. конф. «Новые композиционные материалы»*. – Нальчик: 2005. – С. 65-68.
288. Вайсберг, А. Органические растворители / А.Вайсберг, А.Проскауэр, Дж.Ризик, Э.Тупс. – М.: Иностран. Литерат, 1958. – 528 с.
289. Cullinane, N.M. Organic derivative of titanium. 11. Preparation and properetion of some ortho esters. / N.M.Cullinane, S.J.Chrd, G.F.Price, B.B.Millward, G.Langlais // *Journal of Applied Chemistry*. – 1951. – V. 1. – P. 400-406.
290. Диденко, Н.Я. Пиролитическая приставка для газового хроматографа / Н.Я.Диденко, В.Н.Шелгаев, Т.А.Редрова // *Авт. свид. № 881610, СССР*. 1981.
291. Громов, Б.М. Установка для исследования высокотемпературного окисления полимеров / Б.М.Громов, В.В.Едемская, Е.С.Турсуева, Ю.А.Шляпников // *Пластические массы*. – 1967. – № 10. – С. 55-58.
292. Davis, A.C. The application of gas chromatography to the characterisation and thermal degradation of a polycarbonate / A.C.Davis, J.H.Colden // *Journal of Gas Chromatography*. – 1967. – V. 5. – P. 81-85.

293. Шабаев, А.С. Способ исследования термоокислительной деструкции веществ и устройство для его исследования / А.С.Шабаев, Н.Я.Диденко, В.Н.Шелгаев, А.К.Микитаев // Авт. свид. СССР. № 1134911. 1984.
294. Леднев, О.Б. Слоистосиликатные нанокompозиты на основе полибутилентерефталата: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.06 / Леднев Олег Борисович. – Москва, 2006. – 128 с.