

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Волгоградский государственный технический университет»

На правах рукописи

КУДАШЕВ Сергей Владимирович

**МОДИФИКАЦИЯ РЯДА ГЕТЕРОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ
КОМПОЗИЦИЯМИ НА ОСНОВЕ ПОЛИФТОРИРОВАННЫХ СПИРТОВ
И МОНТМОРИЛЛОНИТА**

02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
доктора химических наук

Научный консультант:
доктор технических наук, профессор
Желтобрюхов Владимир Федорович

Волгоград – 2020

Оглавление

Введение. Общая характеристика работы.....		5
1	Методы введения поли- и перфторированных фрагментов в макромолекулярные системы (литературный обзор).....	15
	1.1 Положение фторполимеров на мировом рынке: перспективы развития, производители и научные школы.....	17
	1.2 Библиометрический анализ публикаций по фторполимерам с использованием международных наукометрических реферативных баз.....	22
	1.3 Введение поли- и перфторированных фрагментов в макромолекулярные системы на стадии получения алифатических полиамидов, ароматических сложных полиэфиров и полиуретанов.....	26
	1.4 Введение поли- и перфторированных фрагментов в макромолекулярные системы на стадии переработки алифатических полиамидов, ароматических сложных полиэфиров и полиуретанов. Поверхностная модификация полимерных материалов поли- и перфторированными соединениями.....	40
	1.5 Полимерные композиционные материалы, содержащие элементоорганические соединения, иммобилизованные на высокодисперсном носителе, или микрокапсулированные в оболочку.....	53
	1.6 Выводы.....	57
	Обсуждение результатов исследования.....	59
2	Физико-химические принципы создания новых модификаторов полимеров на основе полифторированных спиртов и монтмориллонита.....	59
	2.1 Иммобилизация полифторированных спиртов на монтмориллоните.....	61
	2.2 Структурно-морфологические характеристики композиций на основе полифторированных спиртов и монтмориллонита.....	63
3	Химические и физико-химические процессы, происходящие при введении композиций на основе полифторированных спиртов и монтмориллонита в гетероцепные полимеры на стадии их получения или переработки.....	77
	3.1 Модификация гетероцепных полимеров на стадии их получения композициями на основе полифторированных спиртов и монтмориллонита.....	78
	3.1.1 Полимеризация полиметиленаполифениленизоцианата с нуклеофильными реагентами, содержащими «активный» атом водорода, в присутствии композиций на основе полифторированных спиртов и монтмориллонита.....	78
	3.1.1.1 Структурообразование в полиуретановых композициях.....	79
	3.1.1.2 Взаимодействие полиметиленаполифениленизоцианата с полифторированными спиртами при структурообразовании полиуретановых композиций.....	90
	3.1.1.3 Многоцентровый механизм ассоциации полифторированных спиртов с протонодонорными и протоноакцепторными группами в системе «изоцианат – катализатор уретанообразования».....	97

3.1.2	Раскрытие ϵ -капролактама цикла в присутствии композиций на основе полифторированных спиртов и монтмориллонита в синтезе олигомеров при получении модифицированного поликапроамида.....	101
3.1.2.1	Направления синергетического участия полифторированных спиртов, монтмориллонита и продуктов их взаимодействия в механизме раскрытия ϵ -капролактама цикла при получении модифицированного поликапроамида.....	102
3.1.2.2	Олиго- и полимеризация ϵ -капролактама в присутствии системы, включающей фторбензойные кислоты и полифторированный спирт, иммобилизованный на монтмориллонитовом носителе.....	106
3.1.3	Синтез олиго- и полиэтилентерефталатов в присутствии композиций на основе полифторированных спиртов и монтмориллонита.....	111
3.1.3.1	Ацилирование терефталевой кислотой этиленгликоля и поликонденсация бис(2-гидроксиэтил)терефталата в присутствии полифторированных спиртов, иммобилизованных на монтмориллоните....	111
3.1.3.2	Направления синергетического участия полифторированных спиртов, монтмориллонита и фторированных алколюатов металлов в механизме эфиобразования при получении модифицированного полиэтилентерефталата.....	115
3.2	Модификация гетероцепных полимеров на стадии их переработки композициями на основе полифторированных спиртов и монтмориллонита.....	118
4	Взаимосвязь формируемой надмолекулярной структуры модифицированных гетероцепных полимеров и химического строения композиции на основе полифторированных спиртов и монтмориллонита.....	123
5	Свойства гетероцепных полимеров, модифицированных композициями на основе полифторированных спиртов и монтмориллонита.....	147
6	Структурно-химические особенности влияния на термо-, огне- и светостойкость гетероцепных полимеров композиций на основе полифторированных спиртов и монтмориллонита.....	171
7	Направления практического использования разработанных фторсодержащих материалов.....	182
7.1	Сухие смазочные материалы.....	182
7.2	Триботехнические материалы на основе поликапроамида.....	183
7.3	Фторсодержащие полимерные композиционные материалы пониженной горючести.....	185
7.4	Упаковочные материалы на основе полиэтилентерефталата.....	186
7.5	Материалы на основе олигомерных композиций.....	187
8	Экспериментальная часть.....	190
8.1	Физико-химические методы исследования и анализа. Аппаратура.....	190
8.2	Методики оценки свойств материалов и аппаратура.....	197

8.3 Характеристика исходных веществ.....	202
8.4 Описание синтезов.....	211
8.4.1 Иммобилизация полифторированных спиртов на монтмориллонитовом носителе.....	211
8.4.2 Иммобилизация полифторированного спирта на графитовом носителе.....	212
8.4.3 Получение фторсодержащих полиуретановых композиций.....	212
8.4.4 Синтез фторированных уретанов взаимодействием полиметилениполифениленизоцианата с полифторированными спиртами.....	213
8.4.5 Получение фторсодержащих поликапроамидных композиций.....	215
8.4.6 Получение фторсодержащих полиэфирных композиций.....	218
8.4.7 Синтез фторированных алколюлятов сурьмы(III).....	219
Заключение.....	221
Список сокращений и условных обозначений.....	224
Список литературы.....	225
Приложения.....	274

Введение

Общая характеристика работы¹

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности. Фторсодержащие полимеры привлекают интерес исследователей в связи с уникальными свойствами получаемых материалов. Введение фторированных (включая поли- и перфторированные) соединений (фтормономеры, фторированные алканы и простые эфиры, фторорганические пероксиды, фторспирты, полифторалкил(мет)акрилаты и полифторалкилфумараты, полифторалкил-хлорсульфиты, фторированные ϵ -капролактамы и олигомеры ϵ -аминокапроновой кислоты, политетрафторэтилен и фторопласты, фторкаучуки) может осуществляться как на стадии получения полимеров, так и на стадии их переработки, поверхностной модификацией готовых изделий, что нашло отражение в работах научных коллективов Кнунянца И. Л., Коршака В. В., Платэ Н. А., Фокина А. В., Роговина З. А., Краснова А. П. и др., а также ведущих фирм мира по выпуску фторполимеров (Du Pont, Solvay Solexis и др.).

Особое место среди указанных выше модифицирующих добавок занимают полифторированные спирты-теломеры, производимые в промышленности взаимодействием тетрафторэтилена с метанолом, которые в малых количествах (10^{-3} – 10^{-4} % масс.) обеспечивают улучшение свойств поликапроамида (ПКА) (Новаков И. А., Рахимова Н. А.). Однако применение микроколичеств данных соединений приводит к затруднению их равномерного распределения по объему полимерной матрицы, невозможности введения непосредственно в расплав полимера из-за их низкой температуры кипения и достижения необратимого связывания спиртов с макромолекулами ПКА.

Использование высокодисперсных глин (наноглин) монтмориллонитового (ММТ) типа, которые характеризуются анизотропией формы частиц и способностью расслаиваться в полимерной матрице до единичных монослоев

¹ В обсуждении результатов исследований принимали участие академик РАН Новаков И. А. и д-р хим. наук Рахимова Н. А.

толщиной порядка 1 нм в качестве носителей полифторированных спиртов, открывает принципиально новые возможности для получения фторсодержащих полимерных композиционных материалов. Важный импульс применению ММТ был дан исследователями фирмы «Toyota», которые впервые описали гетероцепные полимеры, усиленные малыми частицами органоглины, и привели уникальные характеристики полученных нанокомпозитов. В нашей стране развитие тематики полимерных композитов, содержащих ММТ глину, связано с работами Куличихина В. Г., Вольфсона С. И., Микитаева А. К., Чвалуна С. Н., Антипова Е. М., Хашировой С. Ю. и др.

Как правило, введение поли- и перфторированных соединений, ММТ наноглин в макромолекулярные системы преследует схожие цели (среди перечисленных), – повышение термической устойчивости, износостойкости, снижение горючести и газопроницаемости, а также возрастания уровня физико-механических характеристик получаемых материалов. Предполагалось, что иммобилизация полифторированных спиртов на ММТ глине, будет оказывать сочетанное влияние на надмолекулярную структуру и свойства гетероцепных полимеров. Как показал проведенный литературный анализ, научные основы (системное изучение взаимосвязи «состав – структура – свойство») создания практически ценных фторсодержащих композиционных материалов на основе таких гетероцепных полимеров, как ПКА, полиэтилентерефталат (ПЭТФ), полиуретаны, и полифторированных спиртов, иммобилизованных на ММТ носителе, на сегодняшний день не разработаны.

Цель работы состоит в установлении закономерностей, связывающих надмолекулярную структуру и физико-химические свойства ПКА, ПЭТФ и полиуретанов, модифицированных композициями полифторированных спиртов, иммобилизованных на монтмориллонитовом носителе, и создании на их основе композиционных материалов, обладающих повышенным уровнем упруго-прочностных и триботехнических характеристик, термо-, свето-, озono- и биостойкостью, гидролитической устойчивостью, пониженными горючестью и газопроницаемостью.

Научная новизна работы. Впервые получены и предложены в качестве модифицирующих добавок в полимеры полифторированные спирты, иммобилизованные на монтмориллонитовом носителе, введение которых на стадиях получения или переработки ПКА, ПЭТФ и полиуретанов, обеспечивает комплексное синергетическое воздействие на формируемую надмолекулярную структуру полимерной матрицы (связанное с химическими и физико-химическими процессами в макромолекулярной системе с участием протонодонорных и протоноакцепторных групп спирта, продуктов его взаимодействия с носителем, полиэлементных высокодисперсных частиц носителя), что позволило разработать новое научное направление модификации гетероцепных полимеров композициями на основе полифторированных спиртов и слоистых наполнителей, и получить фторсодержащие материалы, обладающие повышенной устойчивостью в условиях многофакторных процессов деструкции макромолекул.

С использованием электронной микроскопии и малоуглового рентгеновского рассеяния впервые выявлены (в зависимости от химического строения полифторированного спирта, его содержания, типа формируемых им структур во внутрислоевых пространствах глины) особенности интеркаляции макромолекулярных цепей матричного полимера во внутрислоевые пространства ММТ носителя, а также последующая дезинтеграция частиц носителя до единичных монослоев, способствующие частичному высвобождению в объем полимерной матрицы молекул полифторированных спиртов и происходящим химическим и физико-химическим процессам.

В условиях совмещения композиции на основе полифторированных спиртов, иммобилизованных на ММТ глине, с гетероцепными полимерами (на стадии их получения, переработки) методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии установлено образование соответствующих продуктов алкоголиза полифторированным спиртом амидных групп ПКА [$\sim\text{HN}-\text{CH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{H}$ и $\sim\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{H}$] и сложноэфирных групп ПЭТФ [$\sim\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{H}$], а также образование продуктов взаимодействия

полифторированных спиртов с изоцианатными группами полиметилениполифениленизоцианата $[\sim\text{HN}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{H}]$ в процессе отверждения эластичных полиуретанов.

Методами ЯМР ^1H и ^{19}F спектроскопии твердого тела, ИК-Фурье и рамановской спектроскопии исследован многоцентровый механизм ассоциации протонодонорных и протоноакцепторных групп на межфазной границе «модификатор – макромолекула» (включая продукты взаимодействия полифторированного спирта с макромолекулами матричного полимера), приводящей к повышению плотности пространственной сетки полиуретановых эластомеров и уменьшению ее дефектности, а также изменению стереохимического строения звеньев макромолекул ПКА и ПЭТФ (наблюдается увеличение доли полимерных молекул в *транс*-конформации).

Методами радиационной химии, молекулярного моделирования и ЭПР спектроскопии (с использованием ^{60}Co γ -радиационно-облученных образцов), выявлен комплексный стабилизирующий характер применяемых новых модификаторов на основе полифторированных спиртов, иммобилизованных на ММТ глине, заключающийся, с одной стороны, в возможности генерирования из спирта парамагнитных центров, реагирующих с макрорадикалами, образующимися при распаде полимерных цепей, обрывая радикальные процессы, как в газовой, так и конденсированной фазах, а с другой стороны, – в ингибировании радикальных реакций парамагнитными центрами глины, повышая тем самым огне-, термо- и светостойкость разработанных фторполимерных материалов.

Выявлено участие полифторированного спирта, ММТ и продуктов их взаимодействия (фторированные алкоголяты металлов) в механизме раскрытия ϵ -капролактамного цикла (в условиях впервые осуществленного катализа 2-фторбензойной, 2,4,6-трифторбензойной и перфторбензойной кислотами), а также предложена новая модифицирующая система поликонденсации бис(2-гидроксиэтил)терефталата (в условиях катализа Sb_2O_3), включающая образующийся *in situ* фторалкоголят сурьмы(III) (впервые синтезированные

соединения), приводящие к увеличению молекулярной массы олигокапроамидов и олигоэтилентерефталатов в процессе получения модифицированных ПКА и ПЭТФ.

С привлечением рентгеноструктурного анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии установлено повышение степени кристалличности, изменение полиморфного состава и ближнего порядка в расположении цепей аморфной фазы, которые в совокупности с приведенными выше особенностями, обеспечивают возрастание степени структурного совершенства макромолекулярной системы, снижение дефектности поверхности полученных фторсодержащих композиционных полимерных нитей, пленок и монолитных изделий, способствуя повышению их термо-, свето-, озono-, износо- и биостойкости, гидролитической устойчивости, упруго-прочностных свойств, снижению горючести и газопроницаемости.

Личный вклад автора. Автору принадлежит решающая роль в постановке цели, интерпретации, обобщении эмпирических и теоретических данных, формулировке выводов и апробации результатов. Диссертация основывается на экспериментальных исследованиях, выполненных в период 2011–2020 гг. автором лично, а также при руководстве магистерскими диссертациями.

Теоретическая и практическая значимость работы. Разработаны фторсодержащие композиционные материалы на основе ПКА, ПЭТФ, эластичных полиуретанов, которые характеризуются повышенными (по сравнению с исходным полимером) в 1,2 раза уровнем упруго-прочностными характеристиками, в 1,8 раз износостойкостью, пониженными горючестью (кислородный индекс 32 % об., эффект самозатухания), газопроницаемостью, и могут быть использованы для производства кордной ткани, монолитных спортивных, гидроизоляционных, кровельных, триботехнических и упаковочных материалов.

Разработан композиционный антифрикционный триботехнический твердый смазочный материал на основе полифторированных спиртов и ММТ, способный

эксплуатироваться (коэффициент трения 0,01–0,09) в условиях динамично изменяющихся нагрузок (до 0,5 МПа) и скоростей (до 2 м·с⁻¹).

Полученные новые фторсодержащие полимерные композиционные материалы превосходят известные аналоги по комплексу триботехнических характеристик и агрессивостойкости, что подтверждается актами промышленной апробации на ООО «Современные полимерные технологии» (г. Волгоград) и ООО «НПО «Полимертеплострой» (г. Истра, Московская область).

Проводимые исследования выполнялись при поддержке грантов для молодых ученых ВолГТУ (2011 г., 2019 г.), ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 гг. (соглашение №14.В37.21.1201) и в рамках проектной части госзадания Минобрнауки РФ (№4.3230.2017/4.6).

Выполненная работа вносит вклад в развитие химии и физикохимии фторсодержащих гетероцепных полимеров и фторсодержащих полимерных композитов, а именно: способам направленного введения поли- и перфторированных соединений в макромолекулярные системы, установления взаимосвязи между химическим строением фторсодержащего модификатора, формируемой надмолекулярной структурой модифицированных полимеров и свойствами полученных материалов.

Методы исследований. В работе применялся комплекс методов исследования веществ и материалов: малоугловое рентгеновское рассеяние (МУРР), рентгеноструктурный анализ (РСА), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), рентгенофлуоресцентный анализ (РФЛА), электронная микроскопия, элементный микрорентгеноспектральный анализ, атомно-силовая микроскопия (АСМ), ЯМР спектроскопия, ИК-Фурье спектроскопия, рамановская спектроскопия, электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), синхронный термический анализ, сопряженный с квадрупольным масс-спектрометром и ИК-Фурье спектрометром (регистрировались кривые ДСК, термогравиметрии (ТГ), дифференциально-термического анализа (ДТА) и дифференциальной термогравиметрии (ДТГ)),

хроматомасс-спектрокопия, термомеханический анализ (ТМА), динамический механический анализ (ДМА), измерение краевого угла смачивания (КУС), определение молекулярной массы соединений (криоскопия, метод анализа концевых групп), определение параметров пространственной сетки (метод Клаффа-Гледдинга), хроматографические методы анализа, количественный химический анализ, методы квантовой химии и молекулярного моделирования (ab initio, DFT, PM7, MNDO), комплекс реологических методов исследования, определение физико-механических показателей, испытания полимерных материалов в климатических камерах.

Основные положения, выносимые на защиту:

1) закономерности модификации гетероцепных полимеров полифторированными спиртами, иммобилизованных на ММТ глине (в зависимости от степени теломеризации спирта, концентрации, условий получения, формируемых органоминеральных структур в галереях глины), и ее взаимосвязь с физико-химическими свойствами ПКА, ПЭТФ и эластичных полиуретанов;

2) закономерности модификации гетероцепных полимеров композициями на основе полифторированных спиртов и ММТ, вводимых на стадии получения (в условиях олигомеризации и полимеризации) или переработки ПКА, ПЭТФ и эластичных полиуретанов;

3) взаимосвязь механизма модификации гетероцепных полимеров композициями на основе полифторированных спиртов и ММТ и особенностей реорганизации надмолекулярной структуры (изменение степени кристалличности, соотношения полиморфных фаз, состояния аморфных и кристаллических областей, стереохимических особенностей) по данным рентгеноструктурного анализа, электронной микроскопии, ИК-Фурье, ЯМР и рамановской спектроскопии, калориметрии, квантово-химических расчетов и молекулярного моделирования;

4) механизм улучшения комплекса свойств полученных фторсодержащих полимерных композиционных материалов, определяющий перспективу создания

кордной ткани, монолитных спортивных, гидроизоляционных, кровельных, триботехнических и упаковочных материалов.

Обоснованность и достоверность полученных результатов обеспечивалась комплексным подходом к решению поставленных задач с использованием современных методов экспериментальных исследований, их математической обработкой и воспроизводимостью результатов.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались в 2009–2020 гг. на научных конференциях ВолгГТУ; на международных, всероссийских и региональных конференциях: «Образование в сфере нанотехнологий: современные подходы и перспективы» (Москва, 2010), «Нанотехнологии» (Таганрог, 2010), «Наноинженерия» (Москва, 2010), Школа молодых ученых по физике наноструктурированных и кристаллических материалов (Нижний Новгород, 2010), «Современные проблемы науки о полимерах» (Санкт-Петербург, 2010–2016), «Нано- и супрамолекулярная химия в сорбционных и ионообменных процессах» (Белгород, 2010), «Новые материалы, наносистемы и нанотехнологии» (Ульяновск, 2010), «НАНО–2011» (Москва, 2011), Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Волгоград, 2011 г.), «Фотоника органических и гибридных наноструктур» (Черноголовка, 2011 г.), «Химия фтора» (Москва, 2012 г.), международная конференция-школа по химической технологии (Волгоград, 2016), «Новые материалы, химические технологии и реагенты для промышленности, медицины и сельского хозяйства на основе нефтехимического и возобновляемого сырья» (Уфа, 2017 г.), «Юг России: вызовы времени, открытия, перспективы» (Ростов-на-Дону, 2020 г.), «Кирпичниковские чтения» (Казань, 2020 г.).

Публикация результатов. По материалам диссертации опубликовано более 200 публикаций, в т. ч. 58 статей в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки России, 2 монографий, 62 статьи в сборниках трудов конференций, получено 32 патента РФ, 86 тезисов докладов на международных и всероссийских конференций. В наукометрических базах данных автор имеет следующие количество публикаций: РИНЦ – 169 публикаций

с количеством цитирований 653, индекс Хирша 12; Scopus – 28 публ.; Web of Science – 26 публ.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, 7 глав обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, библиографии. Материалы диссертации изложены на 283 стр. машинописного текста, список использованных источников включает 423 наименований.

Во введении обоснована актуальность проблемы и выбранного направления исследований, сформулирована цель исследования. Обсуждаются научная новизна, практическая и теоретическая значимость работы.

Первая глава диссертации содержит обзор литературы, где рассмотрены состояние и перспективы развития химии фторполимеров, основные экспериментальные и теоретические данные отечественных и зарубежных исследователей по способам введения фторированных фрагментов в макромолекулярные системы, методам синтеза фторсодержащих гетероцепных полимеров (полиамиды, сложные полиэфиры, полиуретаны), особенностям использования ММТ глин, органоглин для направленного конструирования полимерных композитов, исследованиям свойств полученных материалов.

Вторая, третья, четвертая, пятая и шестые главы посвящены обсуждению результатов проведенных исследований и включают получение, анализ структурно-морфологических особенностей полифторированных спиртов, иммобилизованных на ММТ глине, характер их распределения в полимерной матрице, анализ происходящих при этом химических и физико-химических процессов, влияние применяемых добавок на надмолекулярную структуру ПКА, ПЭТФ и эластичных полиуретанов, механизм улучшения свойств полученных полимерных композиционных материалов, а также направления практического применения разработанных фторсодержащих материалов.

В седьмой главе приводится экспериментальная часть, в которой описаны объекты и методы их исследований.

Благодарности. Основной массив экспериментальных исследований был осуществлен в Центре коллективного пользования ВолгГТУ «Физико-химические методы анализа». Отдельные виды исследований и интерпретация их результатов были проведены в следующих научных центрах: НИЦ «Курчатовский институт» (д-р физ.-мат. наук Зубавичус Я. В.), Институт химии твердого тела УрО РАН (д-р хим. наук Кузнецов М. В., д-р хим. наук Денисова Т. А., канд. физ.-мат. наук Журавлев Н. А.), Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН (д-р хим. наук Краснов А. П., д-р хим. наук Букалов С. С., канд. физ.-мат. наук Наумкин А. В.), Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН (чл.-корр. РАН Гехман А. Е., канд. физ.-мат. наук Привалов В. И.), Институт проблем химической физики РАН (канд. хим. наук Шульга Ю. М., д-р хим. наук Аллаяров С. Р.), Научно-исследовательский институт синтетического каучука им. акад. С. В. Лебедева (д-р физ.-мат. наук Суханова Т. Е.), Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН (канд. физ.-мат. наук Якушев П. Н.), Санкт-Петербургский государственный университет (д-р хим. наук Зверева И. А., канд. хим. наук Числов М. В.), Байкальский институт природопользования СО РАН (канд. техн. наук Аюрова О. Ж.), Казанский федеральный университет (канд. хим. наук Варфоломеев М. А.), Институт механики металлополимерных систем имени В. А. Белого НАН Беларуси (д-р техн. наук Шаповалов В. М., канд. техн. наук Валенков А. М.), НИИ «Нанотехнологии и наноматериалы» Тамбовского государственного университета имени Г. Р. Державина (канд. физ.-мат. наук Родаев В. В.), Липецкий государственный технический университет (д-р техн. наук Нистратов А. В.), Волгоградский государственный университет (канд. физ.-мат. наук Федунов Р. Г.).

Отдельная благодарность сотрудникам ОАО «Полиэф» (Республика Башкортостан, г. Благовещенск) – заместителю директора по развитию – руководителю проектного офиса канд. техн. наук Урманцеву У. Р., начальнику цеха по производству полиэтилентерефталата Табаеву Б. В. и начальнику центральной заводской лаборатории Селезневой Г. В. за помощь в получении полимерных образцов и оценке их свойств в лабораторно-заводских условиях.

1 Методы введения поли- и перфторированных фрагментов в макромолекулярные системы (литературный обзор)

Уникальные свойства фторсодержащих полимерных материалов выдвинули их в число ведущих приоритетных научных направлений для решения широкого круга задач, определяющих развитие отечественной и мировой полимерной индустрии [1–6]. Производство и потребление фторполимеров и фторполимерных композитов постоянно расширяется в связи с возрастанием потребностей различных отраслей народного хозяйства. Отличительными особенностями большинства фторсодержащих материалов являются высокая теплостойкость, химическая и биологическая инертность, атмосферостойкость, хорошие физико-механические свойства, в т. ч. стойкость к абразивному истиранию, пониженная горючесть, а также приемлемые диэлектрические характеристики [7–16].

В настоящее время фторполимерные материалы на мировом рынке представлены разнообразными по структуре и свойствам продуктами [6, 9, 10, 17–19]:

- пластики, эластомеры и эластопласты;
- нерастворимые, ненабухающие и, наоборот, растворимые в растворителях материалы;
- радиационно стойкие фторполимерные композиты;
- нити и волокна со свойствами, превосходящими прочность высоколегированной стали;
- пленки с уникальными диэлектрическими и электроизоляционными свойствами, выдерживающие температуру жидкого водорода;
- фторкаучуки, способные эксплуатироваться в особо жестких условиях;
- коррозионностойкие покрытия с высокими барьерными свойствами (малая проницаемость для газов, паров, влаги и иных сред) и стойкими к атмосферным воздействиям;
- перфторированные гомо- и сополимеры для мембранного разделения газов (аморфные стеклообразные тефлоны AF, Nuflon AD 40H, 40L и 60, Cytop).

Особенностью фторполимеров Nyflon является их растворимость во фторированных растворителях (перфторполиэфиры Galden PFPE и гидрофторэфиры), что обеспечивает получение однородных тонких (менее 1000 нм) полимерных пленок. Кроме того, изменение механических и физико-химических свойств фторполимера возможно при введении перфторполиэфирных смазочных материалов (Fomblin PFPE) и их функционализированных производных (Fluorolink PFPE).

Интерес к фторсодержащим карбоцепным полимерам первоначально возник в 1938 г., когда впервые была обнаружена способность тетрафторэтилена превращаться в химически и термически стабильный политетрафторэтилен, которому, однако, были присущи ряд существенных недостатков: малая механическая прочность, хладотекучесть и низкая радиационная устойчивость [20, 21]. В течение последующего десятилетия создавалась техническая база для получения фторсодержащих олефинов (тетрафторэтилена, винил- и винилиденфторидов, гексафторпропилена и хлортрифторэтилена), полимеров и сополимеров. Полученные материалы были успешно использованы в процессах разделения фторидов урана, а также для создания радиоэлектронных приборов (для высотной авиации, химической промышленности) [20–22].

Начиная с 60-х годов двадцатого века осуществляются попытки синтеза фторированных гетероцепных полимеров, содержащих в цепи атомы кислорода, азота, серы, кремния и фосфора, с термической устойчивостью, превышающей термоустойчивость политетрафторэтилена, что способствовало формированию отдельной области исследований – химии гетероцепных фторсодержащих высокомолекулярных соединений [23–28]. Следует отметить, что наибольший практический интерес представляют макромолекулярные системы, в которых атомы фтора непосредственно связаны с атомами углерода.

Присутствие в цепях макромолекул полярных групп в значительной степени оказывает влияние на надмолекулярную структуру полимера, способствуя увеличению межмолекулярного взаимодействия, и приводя к повышению механической прочности материалов. Улучшение комплекса свойств полимеров

может достигаться как введением в их цепи отдельных атомов фтора или небольших перфторированных групп, так и использованием полностью фторированных мономеров, обеспечивающих, в ряде случаев, максимальный эффект в улучшении свойств материалов.

Дальнейшее развитие химической промышленности, машино- и самолетостроения, сверхзвуковой авиации, ракетной и космической техники, радиоэлектроники и приборостроения, освоение атомной энергии уже было невозможно представить без фторсодержащих полимеров. Потребителями фторполимеров и композитов на их основе являются также автомобильная, авиационная, электротехническая, металлургическая, медицинская и нефтехимическая отрасли промышленности [29–32].

1.1 Положение фторполимеров на мировом рынке: перспективы развития, производители и научные школы

Одним из главных факторов, стимулировавших развитие химии фторполимеров, являются возрастающие потребности различных отраслей промышленности в новых материалах (включая фторированные биополимеры, биоразлагаемые и координационные фторполимеры), способных работать в условиях, при которых другие полимеры не способны сохранить свою работоспособность. Развитие химии и технологии фторсодержащих полимеров и композитов может осуществляться принципиально по трем путям: синтез фторсодержащих мономеров, введение фторсодержащего модификатора на стадии получения или переработки полимера и, наконец, поверхностная модификация уже синтезированного полимера (гранул) или изделий из него (нити, пленки). Положительный эффект в изменении свойств (или даже приобретении новых) полимера может быть достигнут использованием как полифторированных, так и перфторированных соединений, в микроколичествах.

Ведущие фирмы мира, такие как Du Pont, Dongyue, Mitsubishi Chemical, 3M (Dyneon), Asahi Glass, Ohara Palladium Chemical Co., Sumitomo Chemical Co.,

Daikin, Gujarat, Solvay, AGC, Shanghai 3F, Juhua, Arkema, Kureha производят продукты средне- и малотоннажной химии (фторированные олигомеры и полимеры, поли- и перфторированные алканы, эфиры, спирты, кислоты, амины, кетоны, гетероциклические соединения и т. д.), использование которых для обработки материалов на основе карбо- и гетероцепных полимеров позволяет сообщать им пыле-, водо- и маслоотталкивающие свойства при сохранении способности пропускать воздух. Так, фирмой Daikin Global разработан широкий спектр фторполимеров (Polyflon, Neoflon) отличающихся текучестью расплава, размером частиц, температурой размягчения, электрическими свойствами и сроком службы.

В нашей стране развитие тематики фторполимеров обязано школам академиков И. Л. Кнунянца, В. В. Коршака, Н. А. Платэ, А. В. Фокина, Н. Н. Ворожцова, В. М. Бузника, трудами З. А. Роговина, В. А. Пономаренко, Б. Ф. Маличенко, К. А. Кочешкова, А. Я. Якубовича, И. А. Грибовой, А. П. Краснова, Круковского С. П., Сахарова А. М., А. И. Рахимова, Н. А. Адаменко и др., а также усилиями научных коллективов ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ, ФГУП «РНИЦ «Прикладная химия», МГУ им. М. В. Ломоносова, ВолгГТУ и Институтов РАН: ИОХ им. Н. Д. Зелинского, ИХФ им. Н. Н. Семенова, ИПХФ, ИНЭОС им. А. Н. Несмеянова, ИНХС им. А.В. Топчиева, ИФХЭ им. А. Н. Фрумкина, ИОНХ им. Н.С. Курнакова, Институт химии ДВО РАН, ИНЭПХФ им. В. Л. Тальрозе и др. Серия ценных работ в области химии фтора и фторполимеров была выполнена Г. Брауном, О. Пирсом, Л. Уоллом, П. Таррантом, Н. Бартлеттом, Д. Сианези, У. Мас-Грейвом и др. [33–53].

Особо следует отметить вклад в развитие фторполимерной тематики «Центр химии фтора–21» (ИНЭОС РАН) и Консорциум «Фторполимерные материалы и нанотехнологии», основной целью создания которого является повышение эффективности фундаментальных и прикладных исследований, в области поиска, синтеза, модифицирования фторполимеров, изучения их свойств и строения, расширение областей применения фторполимерных материалов, совершенствование производства фторполимерных продуктов и содействие их

инновационной реализации. Данный Консорциум был создан в 2007 г. в виде простого товарищества (координатор академик РАН В. М. Бузник) и представляет собой платформу для взаимодействия исследователей и производителей фторполимеров.

Весьма интересными являются сценарии развития и динамика мирового и отечественного рынка фторполимеров вплоть до 2030 г., предлагаемые различными маркетинговыми исследованиями (Roif Expert, Tebiz Group, Академия конъюнктуры промышленных рынков) [54, 55]. Так, предложены три этапа развития: негативный, инерционный и инновационный (таблица 1).

Таблица 1 – Прогноз развития российского рынка фторполимеров по данным маркетингового исследования Tebiz Group (тыс. тонн)

Показатель	Негативный сценарий		Инерционный сценарий		Инновационный сценарий	
	2020 г.	2021 г.	2020 г.	2021 г.	2020 г.	2021 г.
Производство	3779	3359	4210	3873	5051	4801
Импорт	772	789	985	1064	1334	1522
Экспорт	4049	3788	4053	3880	3609	3416
Объем рынка	521	378	1184	1087	2827	2939

Такие страны, как Китай (5 млн. \$), Италия (3,1 млн. \$) и Германия (2,2 млн. \$) в 2019 г. возглавили список крупнейших стран-импортеров фторполимеров. Российские поставки экспорта фторполимеров за рубеж на протяжении 2015–2019 гг. выросли на 41,95 % (с 28,39 до 40,3 млн. \$). Среди российских регионов крупнейшими поставщиками фторполимерной продукции стали в 2019 г. Кировская область (52,6 % от общей величины поставок), Пермский край (41,36 %) и Санкт-Петербург (5,23 %), которые в общем объеме формировали 39,97 млн. \$ (таблицы 2–4).

В России промышленным выпуском фторсодержащих соединений занимается АО «ГалоПолимер» (г. Пермь, г. Кирово-Чепецк), которое является одним из крупнейших производителей фторполимерной продукции, поставляющее на мировой рынок не менее 9 % от всего вырабатываемого объема (свыше 80 % от объемов внутреннего рынка). Пилотные и промышленные количества фторсодержащих соединений на отечественный рынок поставляют ЗАО «ПиМ-Инвест» (Московская обл.) и малые инновационные предприятия.

Таблица 2 – Перечень некоторых российских малых инновационных предприятий, производящих фторполимерные продукты

Наименование предприятия	Вид выпускаемой фторполимерной продукции и изделий
ООО НПП «Ресурс», г. Красноярск	Стержни сухой смазки для уменьшения износа пары колесо / рельсы рельсового транспорта, мостовых кранов
ООО «Флуралит синтез», г. Москва	Ультрадисперсные фторопластовые порошки
Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток	Ультрадисперсные порошки политетрафторэтилена
ООО ПКП «МИТО», г. Кирово-Чепецк	Широкий ассортимент изделий из фторопластов для использования в различных областях техники; облицовка поршней автомобильных подвесок с использованием композиций на основе «Tefzel 750» со слоистыми наполнителями; футеровка химических аппаратов свободными вкладышами из фторопластов
ООО «Технопласт», г. Якутск	Втулки, уплотнительные кольца из композиционных материалов на основе фторопласта

Таблица 3 – Торговые марки и мировые производители волокнообразующих фторсодержащих полимерных материалов [19]

Торговая марка	Производитель	Состав	Виды волокон (нитей)	
Teflon*	DuPont, США	Политетрафторэтилен	Комплексные нити из дисперсии политетрафторэтилена в вискозе	
Полифен	ОАО «НИИ Химволокно с ЭЗ», Россия			
Gore-Tex	W.L. Gore & Associates, Германия		Нити и пористые мембраны, полученные формованием из паст (дисперсий со смазкой)	
Lenzing Teflon	Lenzing AG, Австрия		Фибриллированные пленочные нити, полученные строганием блочных заготовок	
Teflon-FEP	DuPont, США	Сополимер тетрафторэтилена с гексафторпропиленом	Мононити из расплава	
Toyoflon-FEP	Toyobo Ltd, Япония			
Фторин	ОАО «НИИ Химволокно с ЭЗ», Россия	Политрифторэтилен	Мононити, комплексные нити и штапельное волокно высокой линейной плотности	
Tefcel-ETFE	Albany Int., США		Политрифторхлорэтилен	Мононити из расплава
Halar-ECTFE			Мононити из расплава	
Кунар		Поливинилиденфторид	Мононити из расплава	
Фторлон	ОАО «Химволокно», Россия, г. Серпухов	Сополимер тетрафторэтилена и винилфторида	Комплексные нити, полученные методом мокрого формования из растворов	

* производство политетрафторэтиленовых волокон начато в 1953 г.

Таблица 4 – Отечественные промышленные производители фторполимерной продукции

Предприятие	Продукция
АО «Галополимер» (г. Пермь, г. Кирово-Чепецк)	Широкий ассортимент фторполимеров от сырья до изделий, фторопластовые суспензии, мономеры, хладоны, фторуглероды, полифторированные спирты-теломеры
ОАО «Пластполимер»	Фторопласты, полиолефины, полистирольные пластики
ФГУП «ВНИИ авиационных материалов ГНЦ РФ» («ВИАМ», г. Москва)	Разработка и опытное производство элементоорганических (фтор-, серу-, кремнийсодержащих) материалов, обладающих огне- и теплозащитными свойствами
Группа предприятий «ХимПромСоюз» и «ЭКСПО-Кр» (г. Москва)	Фторполимеры, изделия и заготовки из фторопластов
ЗАО «Фторопластовые технологии» (г. Санкт-Петербург)	Изделия из фторопласта
Завод по переработке пластмасс им. «Комсомольская правда» (г. Санкт-Петербург)	Изделия из фторопластов и реактопластов
ООО «Промарматура» (г. Кирово-Чепецк)	Высокоточные изделия из фторопластов и различных композитов для массового и эксклюзивного потребителя
ООО «Кедрон-Пермь» (г. Пермь)	Производит и поставляет точные изделия из фторопласта, полиамида, полиуретана и композиций
ЗАО «Поликс+» (г. Кирово-Чепецк)	Изделия из фторопластов
ООО ПКП «МИТО» (г. Кирово-Чепецк)	Широкий ассортимент изделий из фторопласта–4 для использования в различных областях техники
ОАО «Уральская химическая компания» («Уралхимпласт», г. Нижний Тагил)	Изделия из фторопласта
ООО «Константа–2» (г. Волгоград)	Кольца резиновые во фторопластовой оболочке для жестких условий эксплуатации, фторопластовые уплотнения

1.2 Библиометрический анализ публикаций по фторполимерам с использованием международных наукометрических реферативных баз

Получение новых материалов и создание передовых технологий производства невозможны без научных исследований, научно-производственного кооперирования и тщательного анализа статистики публикаций в области фторполимеров. В литературе уже предпринимались попытки библиографического и тематического анализа фторорганических соединений, фторполимеров [53].

Академиком РАН В. М. Бузником и канд. пед. наук И. В. Зибаревой был осуществлен анализ мирового массива научных публикаций по фторполимерам (период 1946–2010 гг.) [56], а также библиометрический и тематический анализ публикаций по химии фтора (период 1993–2014 гг.) [57] с привлечением базы данных «Chemical Abstracts Plus» (CAS, США) с доступом через систему «SciFinder». По состоянию на декабрь 2010 г. по термину «fluoropolymers» было найдено порядка 128 тыс. публикаций, причем наибольшее количество публикаций (2000–2009 гг.) приводится в журналах «Macromolecules» (581) и «Высокомолекулярные соединения» (129 работ, среди отечественных журналов). Число мировых и российских патентов за указанный период составило 48 909 и 437 соответственно.

Проблематике фторполимеров были посвящены отдельные выпуски журналов «Высокомолекулярные соединения» (2013. Серия А. Т. 55. №11) и «Российский химический журнал» (2008. Т. LI. № 3), а также тематические конференции «Химия фтора» и «Фторполимеры: исследования, проблемы производства, новые области применения». Отдельно следует отметить специализированные журналы «Fluorine notes» и «Journal of Fluorine Chemistry», посвященные теоретическим и прикладным вопросам химии фтора.

С использованием реферативных наукометрических баз «Scopus» (поиск по названию статьи, краткому описанию, ключевым словам) и «Web of Science» нами был проведен библиометрический анализ научных публикаций по фторполимерам (анализ по авторам и типу публикаций, странам, организациям,

отраслям знаний). За периоды с 1964 г. по ноябрь 2020 г. (Scopus) и с 1975 г. по ноябрь 2020 г. (Web of Science) было обнаружено соответственно 5145 (4963 по состоянию на март) и 2244 (2203 на март) документов, содержащих контролируемый термин «fluoropolymers» в качестве главного концепта. Как видно из рисунка 1, наблюдается устойчивая динамика роста публикационной активности по фторполимерам.

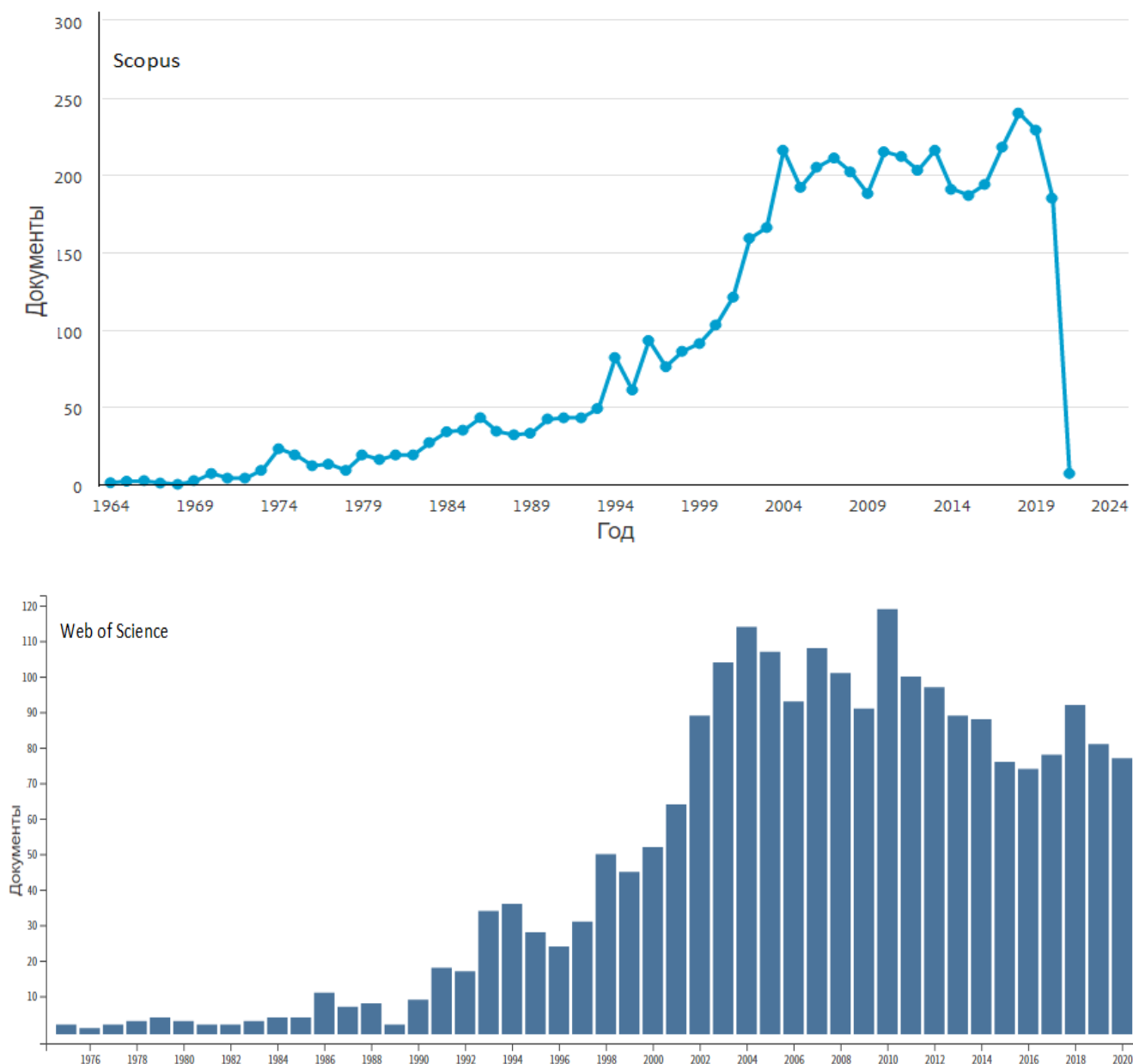


Рисунок 1 – Динамика мировых публикаций в области фторполимеров

Распределение документов (Scopus) по типу включало статьи (74,8 %), труды конференций (17,9 %), обзоры (3,1 %) главы из книг (1,7 %), книги (0,8 %) и т. д., что соответствовало следующим отраслям знаний – науки о материалах

(27,8 %), химия (20,7 %), машиностроение (15,0 %), физика и астрономия (12,5 %), химическое машиностроение (9,1 %), экологические науки (3,2 %), биохимия, генетика и молекулярная биология (2,9 %), остальное (9 %). Так, к числу наиболее полных обобщающих работ по фторполимерам следует отнести источники [2–15].

Первую «десятку» авторов, имеющих максимальное количество публикаций, открывают Ameduri B., Itani T., Smith D. W., Boutevin B., Wooley K. L., академик РАН В. М. Бузник, DeSimone J. M., Kang E. T., Neoh K. G. и Yamashita T. Возглавляют список стран-лидеров по количеству публикаций по фторполимерам США (1528 документов), Китай (657), Япония (518), Германия (295), Франция (269), Российская Федерация (256), Великобритания (254), Канада (205), Италия (204) и Южная Корея (191). Наиболее активными в области фторполимеров являются следующие организации: Du Pont (142 документа), Chinese Academy of Sciences (112), Российская академия наук (94), ENSCM Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, Institut Charles Gerhardt Montpellier, CNRS Centre National de la Recherche Scientifique, Ministry of Education China, AGC Inc., Semiconductor Leading Edge Technologies, Inc., Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V.

По данным базы «Web of Science» наибольшее количество публикаций по фторполимерам имеют авторы Ameduri B. (95 записей), Boutevin B. (38), DeSimone J. M. (36), Itani T., Smith D. W., Wooley K. L., Yamashita T., Hill D. J. T., Zhang Z. C., Rinaldi P. L. и организации (поиск «профили организаций») Centre National de la Recherche Scientifique CNRS (122), Universite De Montpellier (94), Chinese Academy of Sciences (80), Du Pont (80) и Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier (74).

Патентный анализ мировых публикаций по фторполимерной тематике представлен в таблице 5. Так, патентными бюро-лидерами являются United States Patent and Trademark Office, Japan Patent Office, European Patent Office, World Intellectual Property Organization, United Kingdom Intellectual Property Office.

Лидерами по количеству публикаций, связанных с полифторированными спиртами, согласно данным «Web of Science» (найдено 56 записей), являются

Волгоградский государственный технический университет, Российская академия наук, ИОХ им. Н. Д. Зелинского, НИОХ им. Н. Н. Ворожцова СО РАН, Adam Mickiewicz University. Согласно данным базы «Scopus» («документы по организации») первые пять мест занимают Волгоградский государственный технический университет, Российская академия наук, ИНЭОС им. А. Н. Несмеянова РАН (СССР), Research Center for Eco-Environmental Sciences Chinese Academy of Sciences и Du Pont.

Таблица 5 – Библиометрический анализ (Scopus) количества мировых публикаций по различным главным концептам

Поиск по термину	Результаты поиска документов	Патенты ¹
«fluoropolymers»	5145	131697
«fluoropolymer composites»	79	683
«fluorinated polymer»	1587	41610
«fluorine-containing polymer»	14408	36543
«polyfluorinated alcohols»	66	117
«fluorinated alcohols»	565	12780
«fluorinated polyamide»	54	245
«fluorinated polyesters»	33	480
«fluorinated polyurethanes»	117	878
«fluorinated montmorillonite» ²	9	54

¹ с учетом данных базы Espacenet; результаты поиска по термину «montmorillonite» включают 29586 документов (из них 37 документов датируются 2021 г.).

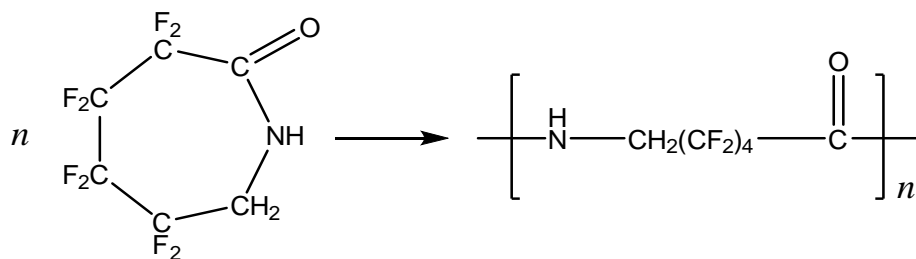
Таким образом, проведенный библиометрический анализ (прежде всего, по термину «fluoropolymers») показал, что в настоящее время исследования в области фторполимеров находятся на устойчивом подъеме, причем тройку лидеров возглавляют США, Китай и Япония. Российская Федерация занимает по публикационной активности в рейтинге стран 6 (Scopus) и 8 (Web of Science) место. За период 1998 г. – ноябрь 2020 г. количество мировых публикаций по фторполимерам увеличилось в 2,7 раз. Возрастающее количество патентов по фторполимерной тематике отражает очевидную прикладную тенденцию исследований в этой области. Однако заметно отсутствие промышленных лидеров национальной экономики России на передовых позициях в общемировых рейтингах по публикациям и патентам, что, по-видимому, свидетельствует о недостаточной кооперации науки и производства.

1.3 Введение поли- и перфторированных фрагментов в макромолекулярные системы на стадии получения алифатических полиамидов, ароматических сложных полиэфиров и полиуретанов

Фторсодержащие гетероцепные полимеры могут быть синтезированы всеми способами, применяемыми для получения их нефторированных аналогов. Разработка новых методов введения атомов фтора в органические молекулы обусловило создание надежного фундамента развития фторполимеров и теснейшей кооперации синтетической фторорганической химии и химии фторсодержащих высокомолекулярных соединений [8, 39, 41, 58–62].

Первые сообщения о синтезе фторсодержащих полиамидов появились в 1951 г. (патент Ольвельта), сложных полиэфиров – в 1952 г., а полиуретанов – в 1958 г. По состоянию на 1971 г. в мире уже было организовано промышленное производство сложных фторполиэфиров. Способы получения и характеристика фторированных продуктов приведены в таблицах 6–9 [23, 24, 28].

Атомы фтора оказывают существенное влияние на реакционную способность мономеров [61, 63]. Например, фторсодержащий ϵ -капролактам практически не полимеризуется (образуются олигомеры) в условиях, при которых его нефторированный аналог образует продукт с молекулярной массой 16 000 – 22 000:



Олиго- и полимеризация ϵ -капролактама (в условиях катализа уксусной кислотой, триэтиламино, N,N-диметилформамидом, диацетатом-ди- ϵ -капролактамом меди, *n*-толуолсульфо кислотой) в присутствии полифторированных спиртов приводит к уменьшению содержания низкомолекулярных соединений на 10 % и увеличение вязкости гранулята [64–68]. Полифторированные спирты реагируют с ϵ -капролактамом по схеме [65]:

Таблица 6 – Некоторые пути получения фторсодержащих гетероцепных полимеров

Фторполимер	Способ получения
Фторированные полиамиды	– реакция дикарбоновой кислоты и фторированного первичного диамина
	– реакция фторированной дикарбоновой кислоты и нефторированного первичного диамина
	– реакция нефторированной дикарбоновой кислоты и фторированного первичного диамина
	– полимеризация фторсодержащих лактамов
Фторированные сложные полиэфиры	– прямая этерификация диолов дикарбоновыми кислотами (катализатор $ZnCl_2$)
	– трансэтерификация диолов диэтиловыми эфирами дикарбоновых кислот с использованием различных катализаторов
	– реакция диолов с дихлорангидридами дикарбоновых кислот
Фторированные полиуретаны	– реакция фторированных диизоцианатов (полиизоцианатов) и нефторированных диолов
	– реакция нефторированных диизоцианатов (полиизоцианатов) и фторированных диолов
	– реакция фторированных диизоцианатов (полиизоцианатов) и фторированных диолов

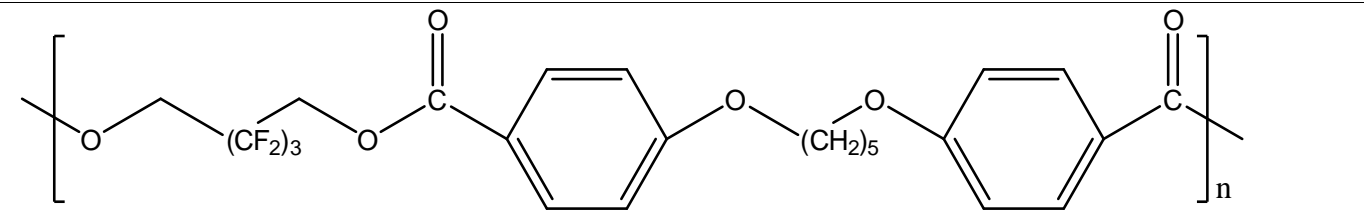
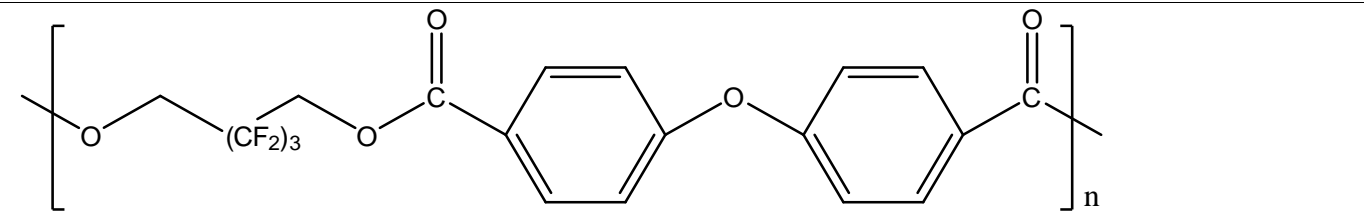
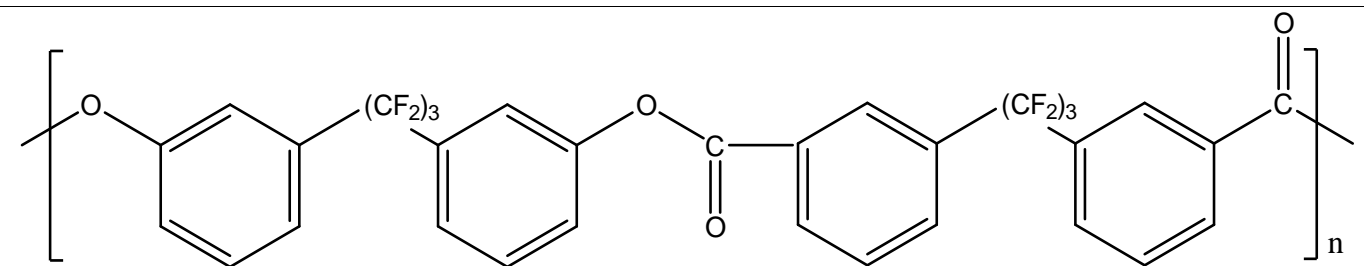
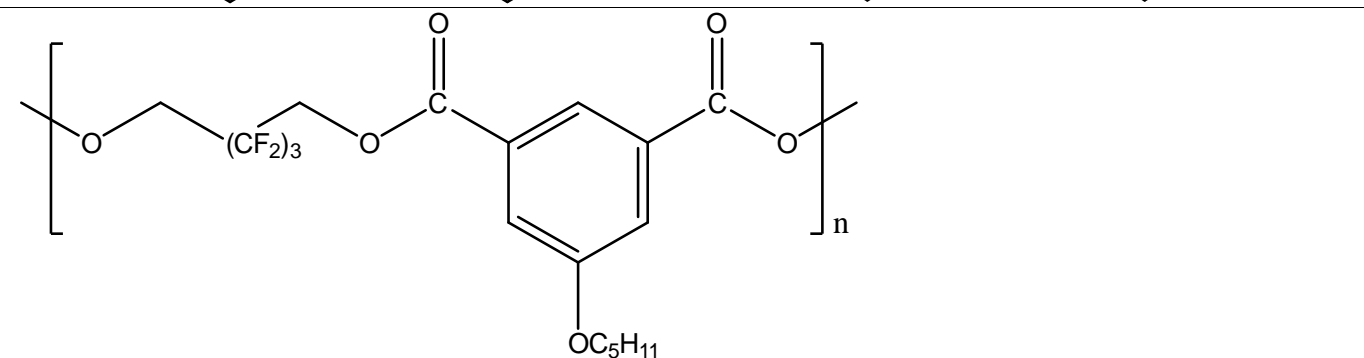
Таблица 7 – Свойства некоторых алифатических фторсодержащих полиамидов (межфазная поликонденсация / равновесная поликонденсация)

Химическое строение элементарного звена	Температура плавления, °C	Приведенная вязкость 0,5 % раствора полиамида в ДМФА или H_2SO_4 (конц.)
$-OC(CF_2)_4CONH(CH_2)_6NH-$	210–211 / 192–193	0,238 / 0,084
$-OC(CF_2)_4CONHCH_2(CF_2)_4CH_2NH-$	253 / 231–232	0,108 / 0,030
$-OC(CH_2)_4CONHCH_2(CF_2)_4CH_2NH-$	216–223 / 219–221	0,211 / 0,030
$-OC(CF_2)_4CONH(CH_2)_8NH-$	175–180 / –	0,205 / –

Таблица 8 – Свойства некоторых ароматических фторсодержащих сложных полиэфиров (включая полиарилаты)

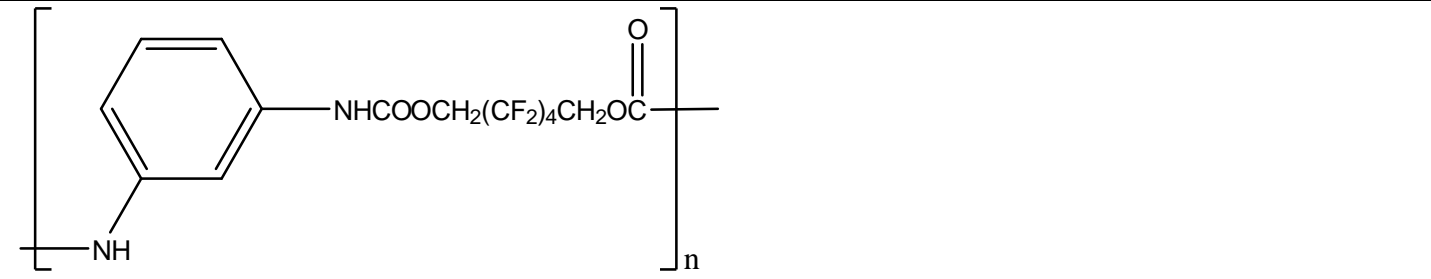
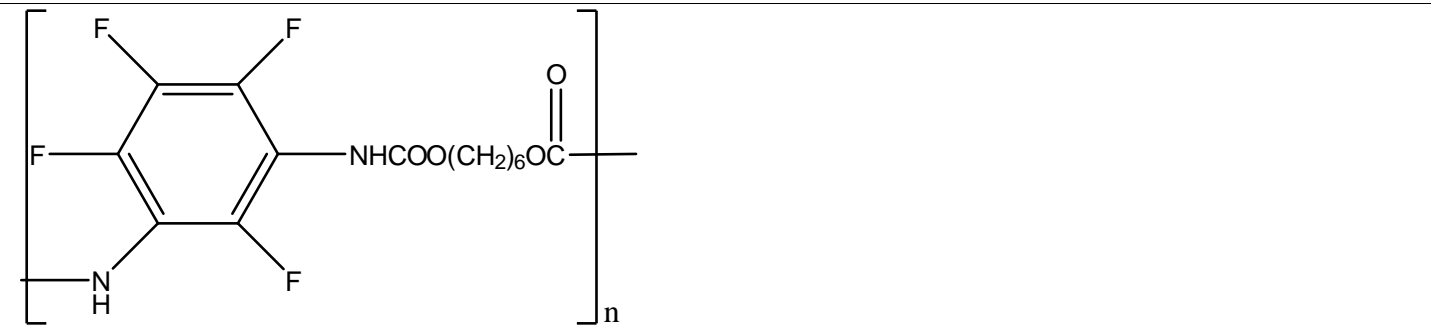
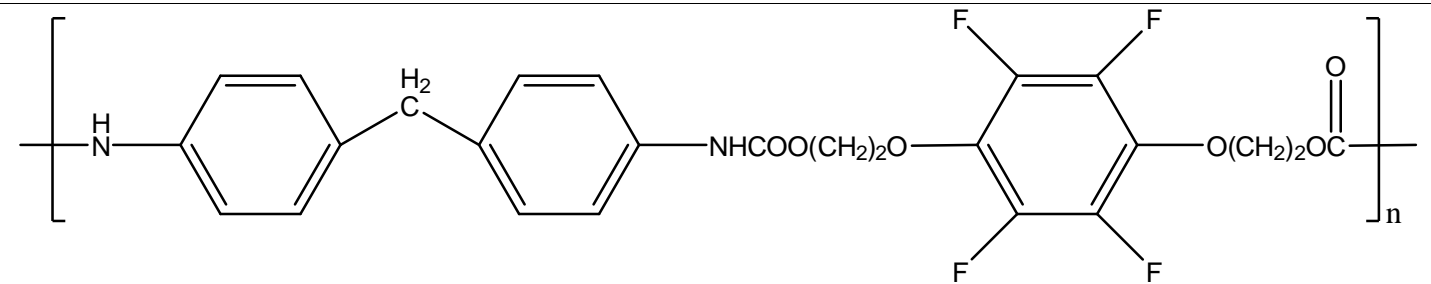
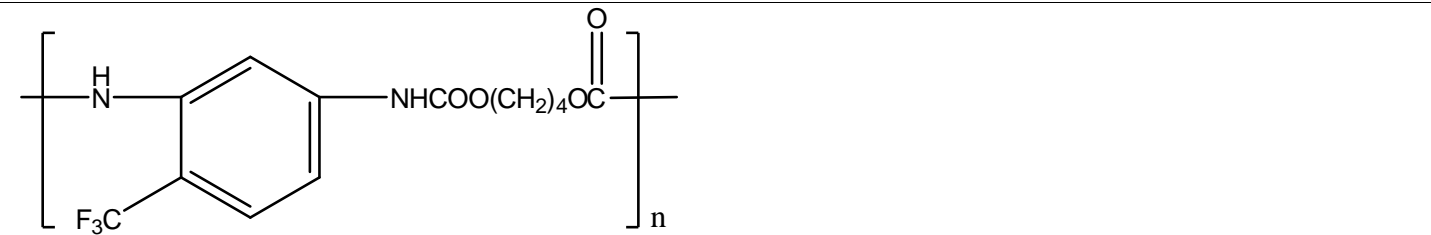
Химическое строение полимера	Особенности свойств*
	Т. нач. разл. 480 °C (в гелии). Т. стекл. 22 °C

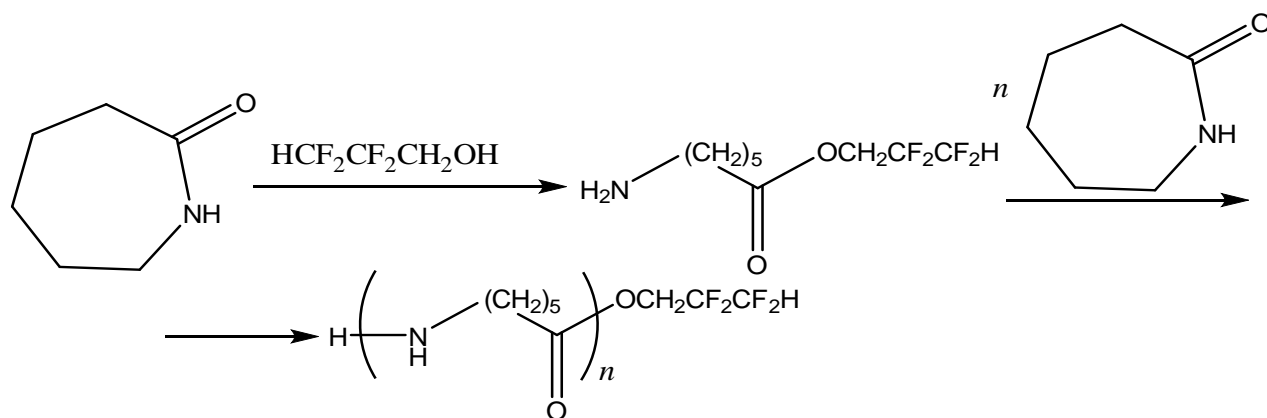
Продолжение таблицы 8

	Т. нач. разл. 480 °С (в гелии)
	Термостоек (потеря массы составляет 10,6 % при прогреве полимера при 315 °С в течение 445 ч)
	Полиэфир представляет собой жесткую смолу, которая становится эластомером выше температуры размягчения (т. стекл. 71 °С)
	Т. нач. разл. 440 °С (в гелии). Т. стекл. минус 30 °С

* здесь и далее т. разм. – температура размягчения; т. нач. разл. – температура начала разложения; т. стекл. – температура стеклования; т. пл. – температура плавления.

Таблица 9 – Свойства некоторых ароматических фторсодержащих полиуретанов

Химические строение полимера	Особенности свойств
	Т. пл. 250–255 °С. Потеря массы при 235 °С в течение 3,5 ч 66,1%
	Т. пл. 130–140 °С. Потеря массы при 235 °С в течение 3,5 ч 7,4 %
	Т. пл. 140 °С. Потеря массы при 235 °С в течение 3 ч 19,1 %
	Т. пл. 178-180 °С. Потеря массы при 250-260 °С в течение 4 ч 59 %



Установлено влияние химического строения полифторированных спиртов $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$ на состав и выходы образующихся продуктов: реакция спирта $n = 1$ с ϵ -капролактамом обрывается на N -(1Н,1Н,3Н-перфторпропил)-производном димера (выход 39,6 %), а $n = 2$ образует высшие олигомеры (выход 73,5 %). С дальнейшим увеличением степени теломеризации спирта реакция замедляется и выход олигомеров снижается до 13,7 % для $n = 3$ и 10,3 % для $n = 4$. Установлен ряд реакционной способности спиртов:

$$n = 1 > n = 2 \gg n = 3.$$

N,N -диметилформаид является более активным катализатором, чем триэтиламин, а диацетат-ди- ϵ -капролактама меди превосходит его по эффективности. Свойства поликапроамида, модифицированного полифторированными спиртами, представлены в таблице 10 [69].

Таблица 10 – Влияние $8,8 \cdot 10^{-4}$ % масс. 1Н,1Н,5Н-перфторпентан-1-ола (вводился на стадии гидролитической полимеризации ϵ -капролактама) на физико-механические показатели и термостойкость поликапроамидного волокна

Образец полиамида	Разрывная нагрузка, Н	Относительное удлинение, %	Остаточная прочность, %
Исходный	125	16,0	80,3
Фторсодержащий	134	15,3	85,7

В работе [70] продемонстрирована возможность получения алифатических полиамидов, содержащих фторированные группы, с более высокой термической стабильностью и гидрофобностью поверхности. Модифицированный полиамид синтезировали методом анионной полимеризации, используя в качестве фторированного сомономера перфторбутирил-замещенный α -амино- ϵ -капролактама, получаемый конденсацией α -амино- ϵ -капролактама и

перфторбутирилхлорида (20 °С, инертная атмосфера, триэтиламин, тетрагидрофуран). Инициатором и активатором полимеризации являлись ϵ -капролактамаат натрия и *N*-карбамоиллактама соответственно. Свойства полученных полимеров приведены в таблице 11.

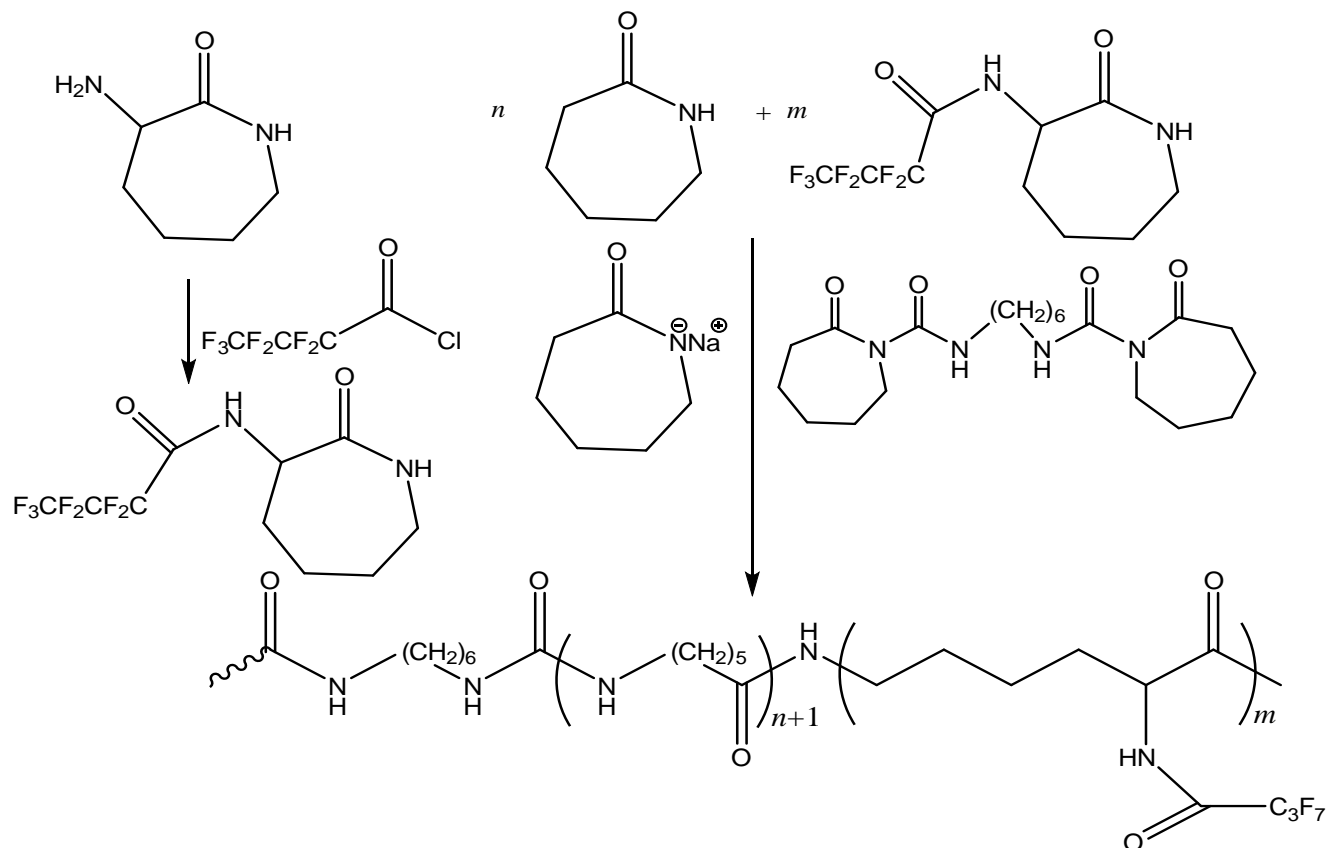
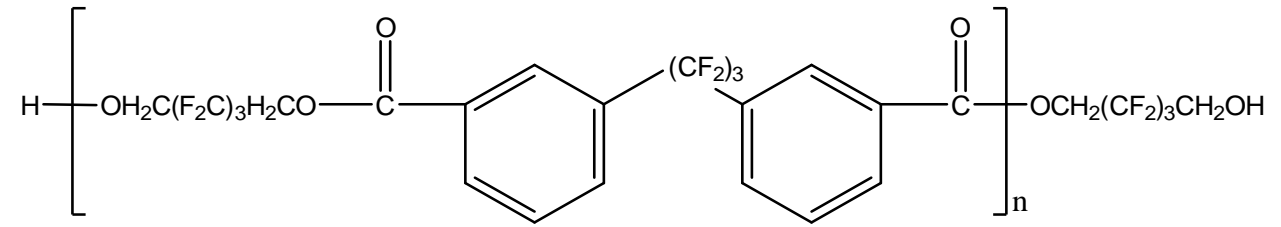
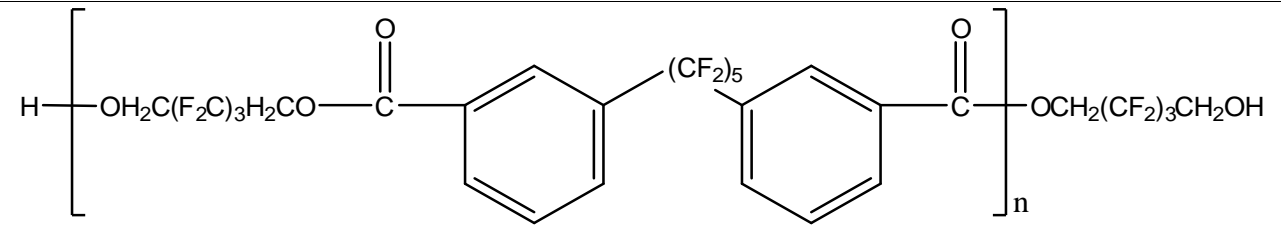
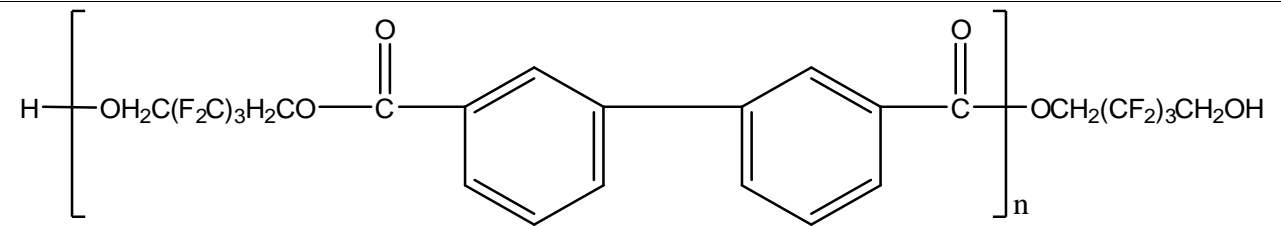
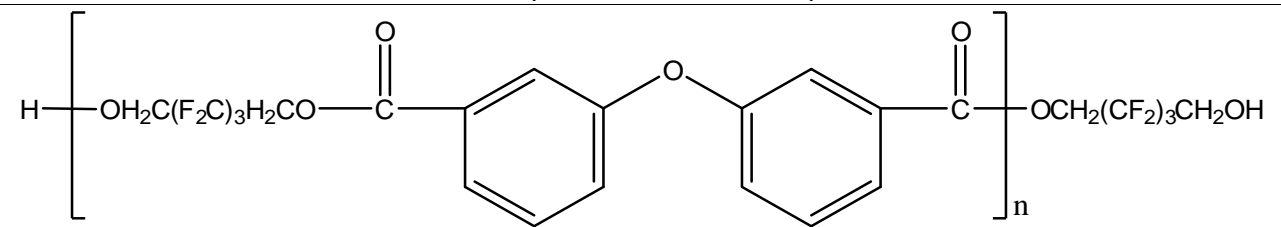


Таблица 11 – Особенности свойств алифатических полиамидов

Образец полиамида	Особенности свойств		
	Температура плавления, °С	Температура начала термической деструкции, °С	Поверхностная энергия, мН·см ⁻¹
Исходный	216	310	49,4
Фторсодержащий	198	390	44,1

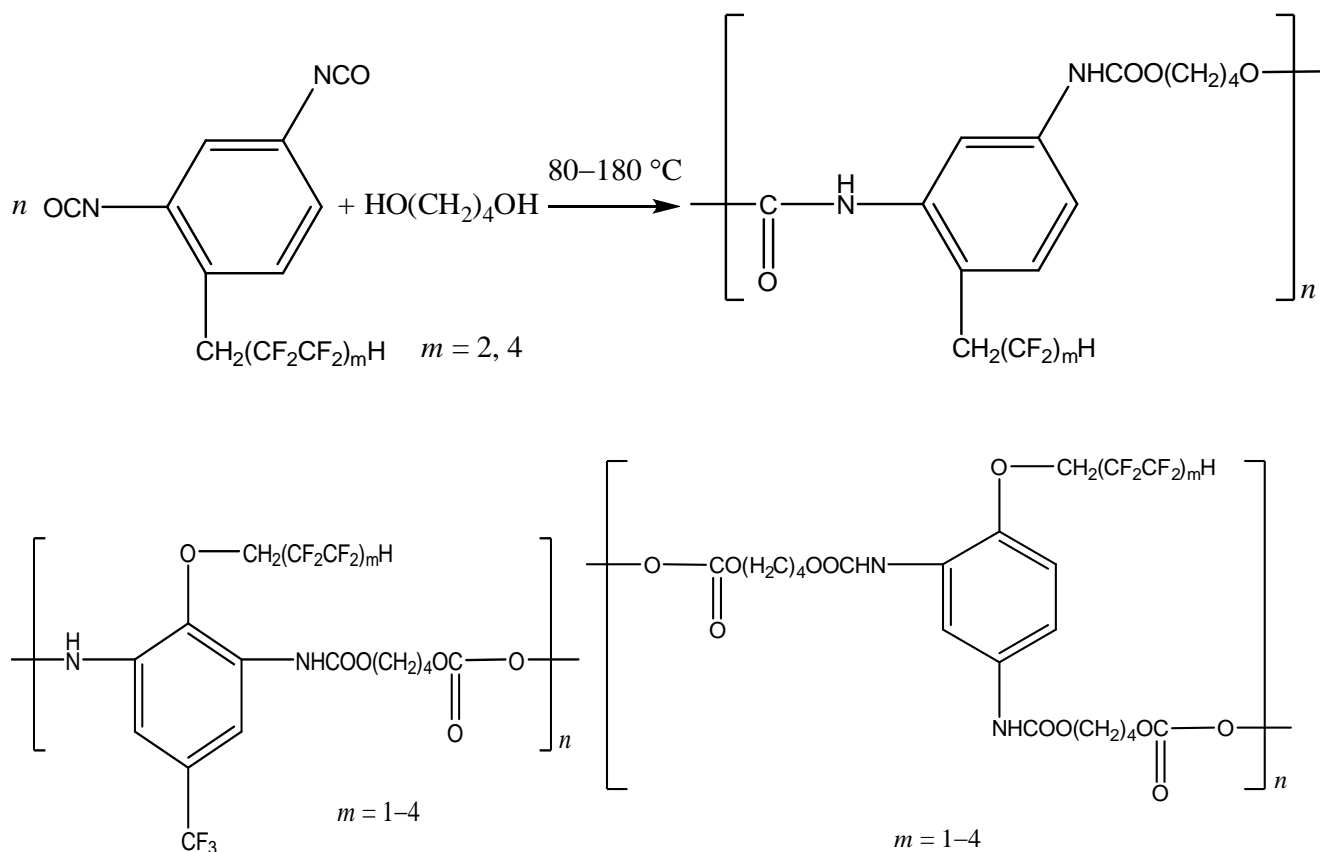
Применение полифторированных спиртов $\text{N}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$ ($n = 1-5$) для синтеза ароматических сложных эфиров $\text{C}_6\text{H}_{6-m}[\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{H}]_m$ ($m = 3-4$) способствует получению продукта, обладающего хорошей окислительной стабильностью при 205–316 °С, низкой летучестью при 205 °С и высокими смазывающими свойствами [23]. Свойства сложных полиэфиров, синтезированных с использованием фторированного диола $\text{HOCH}_2-(\text{CF}_2)_3-\text{CH}_2\text{OH}$ и хлорангидридов ароматических дикарбоновых кислот различного химического строения, приведены в таблице 12 [23, 28].

Таблица 12 – Особенности свойств ароматических сложных полиэфиров, содержащих *O*-полифторалкильные фрагменты

Химическое строение полимера	Т. стекл., °C	Т. разм., °C	Т. пл., °C
 <p>Chemical structure of a polymer repeat unit. The backbone consists of a hydroxyl-terminated polyether chain: $\text{H}-\text{OCH}_2(\text{CF}_2)_3\text{H}_2\text{CO}-\text{C}(=\text{O})-$ attached to a benzene ring, which is connected via a $(\text{CF}_2)_3$ bridge to another benzene ring, followed by $-\text{C}(=\text{O})-\text{OCH}_2(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{OH}$. The entire unit is enclosed in brackets with a subscript n.</p>	16	≈ 20	147
 <p>Chemical structure of a polymer repeat unit. The backbone consists of a hydroxyl-terminated polyether chain: $\text{H}-\text{OCH}_2(\text{CF}_2)_3\text{H}_2\text{CO}-\text{C}(=\text{O})-$ attached to a benzene ring, which is connected via a $(\text{CF}_2)_5$ bridge to another benzene ring, followed by $-\text{C}(=\text{O})-\text{OCH}_2(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{OH}$. The entire unit is enclosed in brackets with a subscript n.</p>	16	≈ 20	125
 <p>Chemical structure of a polymer repeat unit. The backbone consists of a hydroxyl-terminated polyether chain: $\text{H}-\text{OCH}_2(\text{CF}_2)_3\text{H}_2\text{CO}-\text{C}(=\text{O})-$ attached to a benzene ring, which is connected via a direct bond to another benzene ring, followed by $-\text{C}(=\text{O})-\text{OCH}_2(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{OH}$. The entire unit is enclosed in brackets with a subscript n.</p>	45	≈ 50	145
 <p>Chemical structure of a polymer repeat unit. The backbone consists of a hydroxyl-terminated polyether chain: $\text{H}-\text{OCH}_2(\text{CF}_2)_3\text{H}_2\text{CO}-\text{C}(=\text{O})-$ attached to a benzene ring, which is connected via an ether bridge ($-\text{O}-$) to another benzene ring, followed by $-\text{C}(=\text{O})-\text{OCH}_2(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{OH}$. The entire unit is enclosed in brackets with a subscript n.</p>	20	≈ 28	115

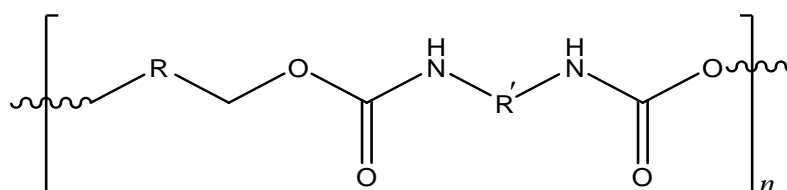
Одними из главных недостатков нефторированных полиуретанов является их низкая термическая и гидролитическая устойчивость. Группа $-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ разрушается при температурах около $200\text{ }^\circ\text{C}$, а полиуретаны на основе сложных полиэфиров гидролизуются при действии горячей воды, что совокупно ограничивает области практического использования этих материалов. При получении фторсодержащих полиуретанов необходимо принимать во внимание, что вводить в макромолекулярные цепи группы $-\text{CF}_2-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ нецелесообразно, поскольку элиминирование HF происходит уже при умеренном нагревании и даже при действии влаги воздуха [24].

Синтез фторсодержащих ароматических полиуретанов, как правило, заключается во взаимодействии фторированного диола (например, $\text{HOCH}_2-(\text{CF}_2)_3-\text{CH}_2\text{OH}$) с изоцианатами [23, 24, 28]. При этом фтор может содержаться в диольных и(или) диизоцианатных составляющих. Ниже показаны фторполимеры, включающие 1Н,1Н,3Н-перфторпропильные, 1Н,1Н,5Н-перфторпентильные, 1Н,1Н,7Н-перфторгептильные и 1Н,1Н,9Н-перфторнонильные фрагменты:

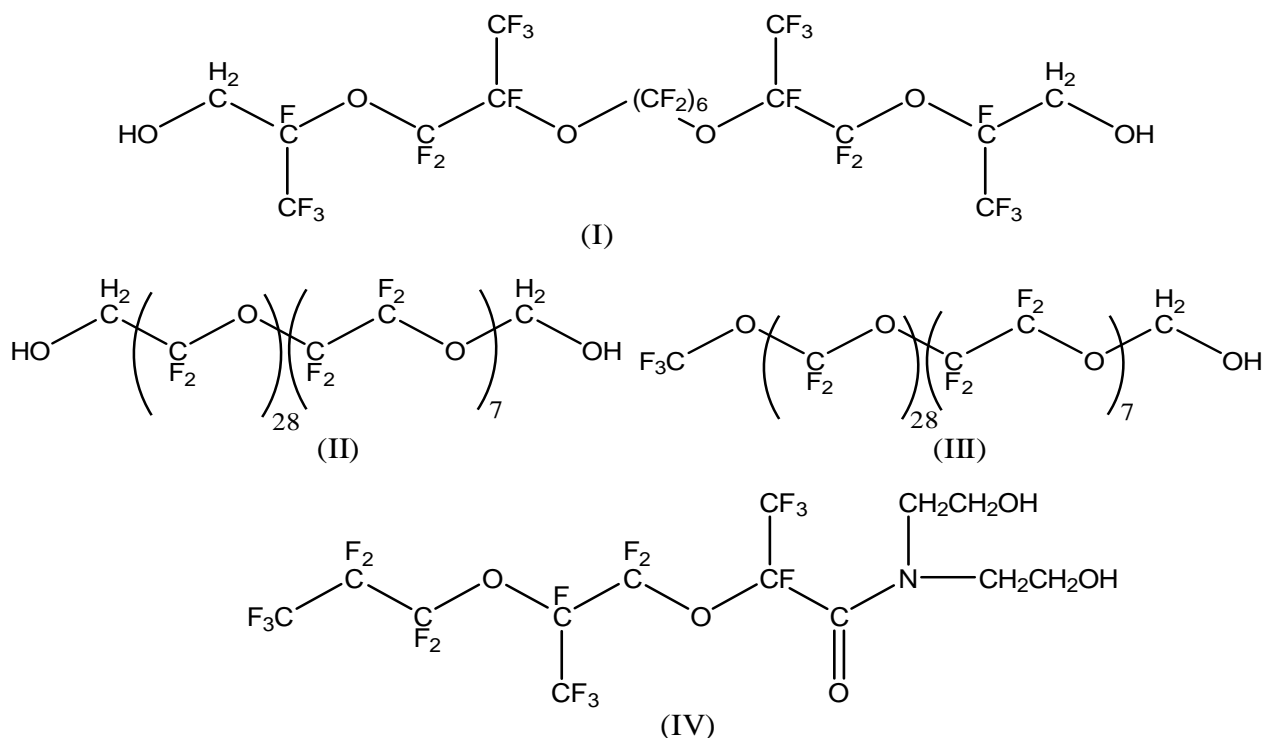


Важно отметить, что введение фторированных групп в полиуретаны сообщает им не только хорошую морозостойкость [24], но и способствует изменению свойств поверхности ароматических полиуретанов, модифицированных тетрафторпропанолом [71]. Механические и адгезионные свойства полиуретанов, содержащих полифторированные диолы, подробно обсуждаются в работах [72–74].

Сотрудниками ИОХ им. Н. Д. Зелинского РАН описаны синтезы фторсодержащих полиуретанов [75]:

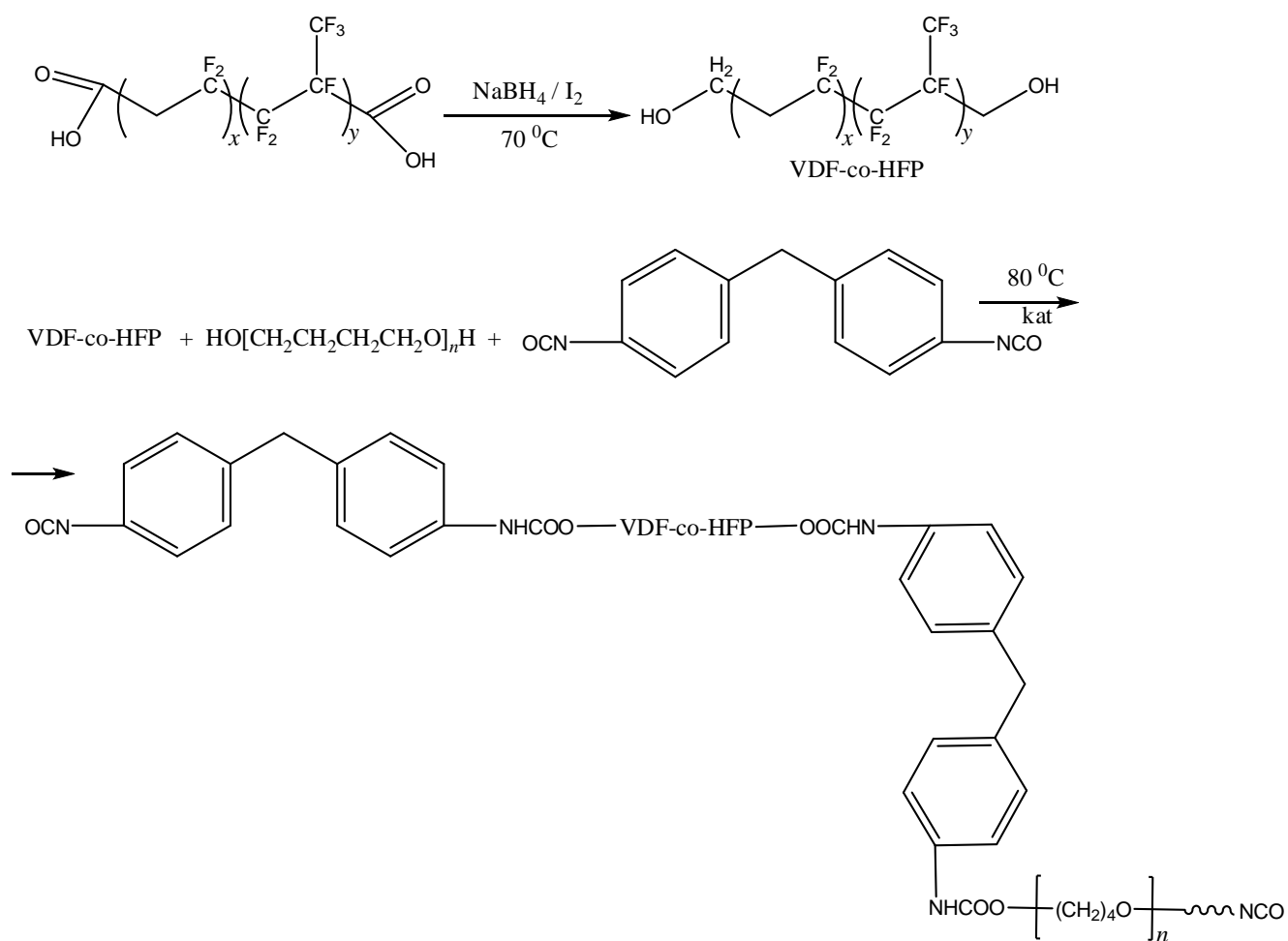


способных эксплуатироваться в экстремальных условиях, с участием различных по химическому строению фторированных гидроксилсодержащих соединений:



Структура полученных продуктов была исследована методами ИК и ЯМР ^1H , ^{13}C спектроскопии. Свойства полученных фторполимеров представлены в таблице 13.

Фторированные полиуретаны, полученные (катализ ди-*n*-бутилдилауратом олова) на основе полифторированных спиртов строения [76]:



имели температуру начала интенсивного термического разложения 304 °С и предел прочности при растяжении 24,3 МПа. Сравнительная агрессивостойкость синтезированных фторированных полиуретанов приведена в таблице 14.

В работах [77–79] показана перспективность применения фторированных блокированных изоцианатов для получения фторполимерных пленок с низкой поверхностной энергией (до 10 мН/м). При этом фторсодержащие блокированные изоцианаты имели следующее химическое строение:

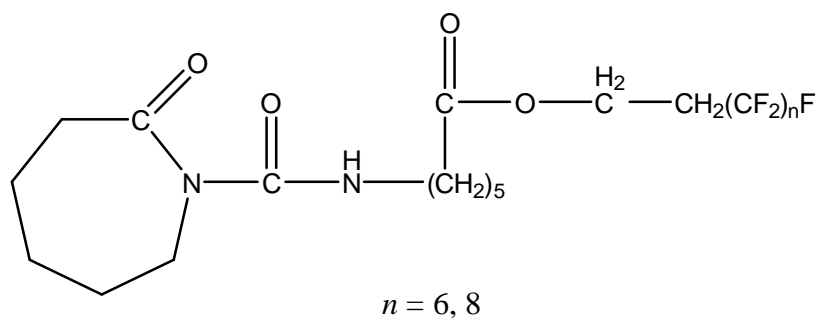


Таблица 13 – Условия синтезов и характеристика образующихся фторированных ароматических полиуретанов

Химическое строение модификатора	Условия реакции	Характеристика продукта
<i>Полиуретаны на основе 2,4-толуилендиизоцианата</i>		
(I)	60–150 °С, 17 ч, азот, ДМФА	Твердый эластичный светло-коричневый, краевой угол смачивания 101°, $[\eta] = 0,006$ дл/г (ДМФА)
	190 °С, 17 ч, азот, в расплаве	Твердый эластичный светло-коричневый, краевой угол смачивания 101°, $[\eta] = 0,01$ дл/г (ДМФА), $T_{5\%} = 261$ °С
<i>Полиуретаны на основе 4,4'-дифенилметанадиизоцианата</i>		
(I)	190 °С, 15 ч, азот, в расплаве	Твердый желтовато-коричневый цвет, краевой угол смачивания 110°, $T_{5\%} = 323$ °С
(II) + (III)	190 °С, 9 ч, азот, в расплаве	Бесцветный прозрачный, краевой угол смачивания 113°, $[\eta] = 0,13$ дл/г (C_6F_6), $T_{5\%} = 247$ °С, т. стекл. минус 143,6 °С
(IV)	Комнатная температура, перемешивание, азот, ДМФА	Хрупкая желтоватая масса, краевой угол смачивания 111°, $T_{5\%} = 247$ °С

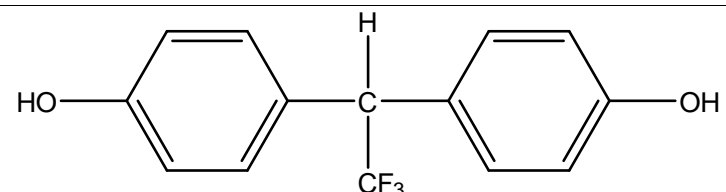
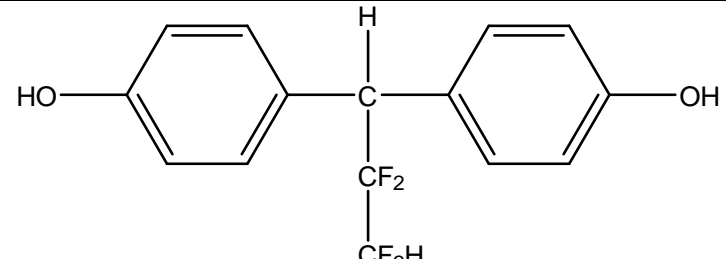
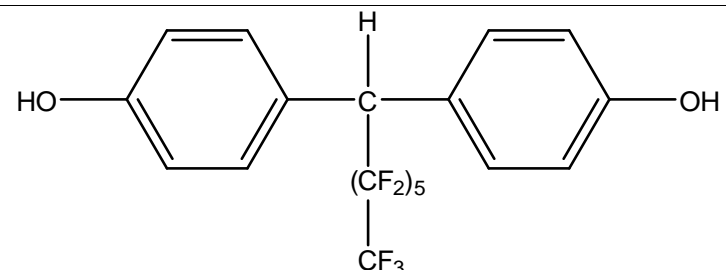
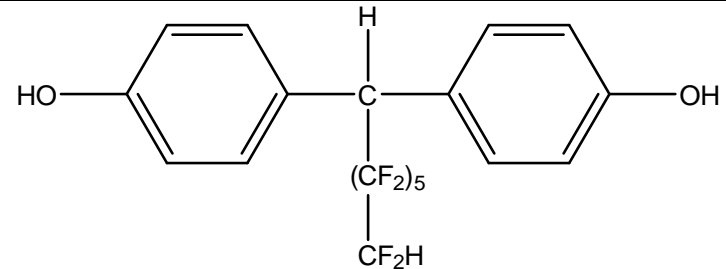
Таблица 14 – Изменение веса фторированного полиуретана (в зависимости от концентрации введенного на стадии получения форполимера модификатора) в различных средах

Показатель	Содержание полифторированного спирта, % масс.				
	0	6	12	18	24
Изменение веса, %, вода, 90 °С, 48 ч	2,42	2,19	1,94	1,91	1,88
Изменение веса, %, вода, 25 °С, 22 дня	2,50	2,13	1,95	1,81	1,79
Изменение веса, %, реактивное авиационное масло, 25 °С, 22 дня	1,59	1,32	1,20	1,03	0,76
Изменение веса, %, реактивное авиационное масло, 90 °С, 48 ч	1,69	1,51	1,40	1,32	1,02

Содержание фтора в пленках, полученных на основе жидкого олигоэфира с гидроксильными группами, блокированного полиизоцианата и фторсодержащего блокированного изоцианата, составляло 4 % масс.

Введение фторированных производных дифенилолметана на стадии получения полидиенуретановых эластомеров способствует получению полимерных материалов с повышенной твердостью, прочностью при разрыве и износостойкостью (таблица 15) [80].

Таблица 15 – Температуры плавления фторированных производных дифенилолметана

Структура	Условное обозначение	Температура плавления, °С
	ФДФМ-1	124
	ФДФМ-2	158–159
	ФДФМ-3	132,5–133,5
	ФДФМ-4	122–123

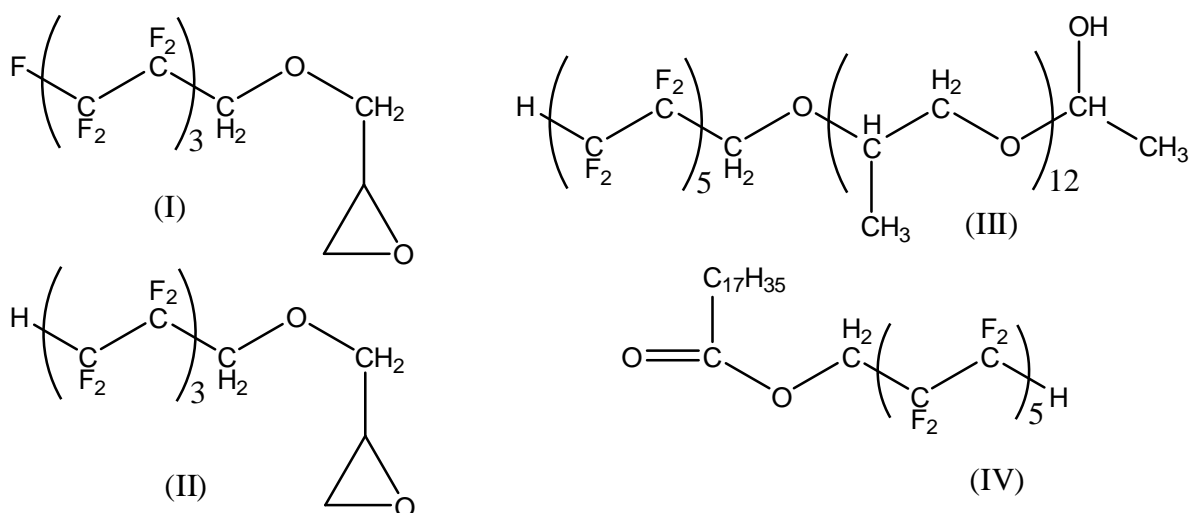
Анализ значений молярной массы M_c отрезка цепи, заключенного между узлами, показывает, что при изоцианатном отверждении олигоизопренов в присутствии ФДФМ достигается достаточно высокая степень поперечного сшивания (таблица 16).

Фторированные полиуретаны характеризуются смещением температуры начала деструкции на 15–100 °С в область больших температур (по сравнению с исходным полимером). В зависимости от структуры фторсодержащего модификатора 50 % потеря массы образцов фиксируется на 70–85 °С позже. Наилучший эффект характерен для полиуретанов, модифицированных ФДФМ–4.

Таблица 16 – Параметры пространственной сетки полиуретанов на основе олигодиедиола ПДИ-1К (равновесно набухшие в толуоле полимерные образцы)

Модификатор	Доля экстрагированной фазы	Равновесная степень набухания	Объемная фракция олигомера в набухшем образце	М _c , г/моль
ФДФМ–1	0,048	6,297	0,137	2225
ФДФМ–2	0,071	8,214	0,109	3332
ФДФМ–3	0,033	5,783	0,147	1959
ФДФМ–4	0,029	4,664	0,177	1430

Отверждение полиуретановых эластомеров в присутствии 0,3 масс. ч. (на 100 масс. ч. каучука ПДИ-1К) фторсодержащих поверхностно-активных веществ (I – продукт взаимодействия эпихлоргидрина с 1Н,1Н-дигидроперфторгептан-1-олом, II – продукт взаимодействия эпихлоргидрина с 1Н,1Н,7Н-тригидроперфторгептан-1-олом, III – олигомерный продукт взаимодействия оксида пропилена с 1Н,1Н,11Н-тригидроперфторундекан-1-олом, IV – продукт реакции этерификации стеариновой кислоты и 1Н,1Н,11Н-тригидроперфторундекан-1-ола):



обеспечивало возрастание седиментационной устойчивости наполненных (мел, маршалит, диатомит, древесная мука) олигомерных композиций, снижению

микродефектности структуры отвержденного материала и гидрофобизации поверхности полиуретана (краевой угол смачивания изменялся с 61° до 105°) [81].

Модифицирование эластичных полиуретанов продуктами взаимодействия глицидола и 1Н,1Н,7Н-тригидроперфторгептан-1-ола (структуры I и II) обеспечивает повышение прочностных характеристик, термической и гидролитической устойчивости, обусловленное возрастанием плотности сшивания (таблица 17) [82].

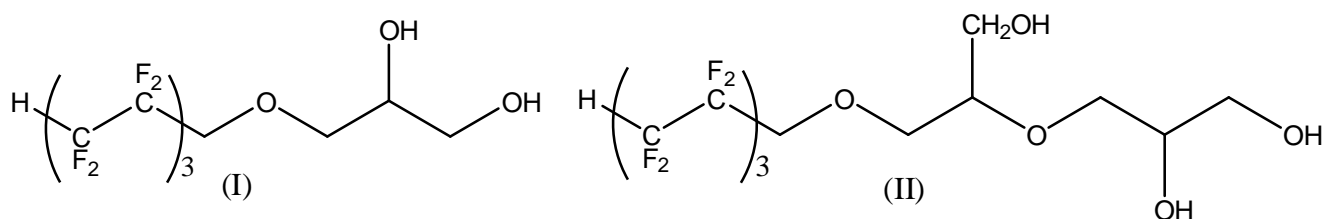
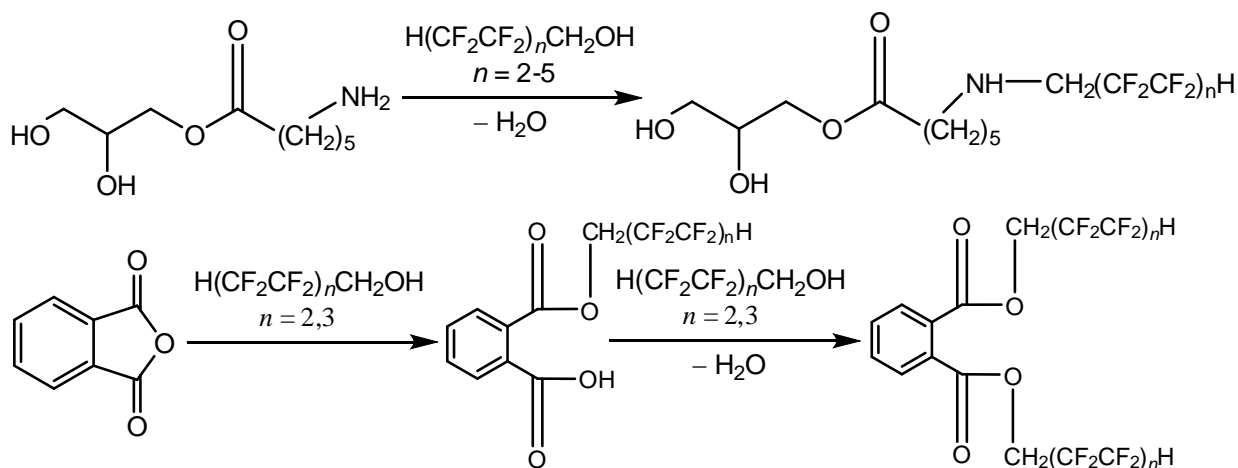


Таблица 17 – Свойства наполненных слоистым силикатом (талк) полиуретанов*

Модификатор	Условная прочностности при растяжении, МПа	Относительное удлинение, %	Прочность при раздире, кН/м	Твердость по Шор А, усл. ед.
–	1,4	110	2,0	58
(I)**	1,8	100	3,5	61
(II)***	2,1	100	3,1	62

Содержание: * наполнителя 30 масс. ч.; ** (I) 0,7 масс. ч.; ** (II) 1,2 масс. ч.

Полифункциональные продукты *N*-полифторалкилирования моно-ε-аминокапроата глицерина, моно- и диполифторалкиловые эфиры фталевой кислоты также как и описанные выше эфиры глицидола и полифторированного спирта способствуют гидрофобизации полидиенуретановых и полииоуретановых эластомеров, приводя к повышению упруго-прочностных характеристик получаемых материалов [83–87].



1.4 Введение поли- и перфторированных фрагментов в макромолекулярные системы на стадии переработки алифатических полиамидов, ароматических сложных полиэфиров и полиуретанов. Поверхностная модификация полимерных материалов поли- и перфторированными соединениями

Модификация гетероцепных полимеров на стадии их переработки (включая поверхностную обработку) введением поли- и перфторированных соединений используется для придания антиадгезионных (масло-, водо-, грязеотталкивающих) свойств материалам и повышения их триботехнических характеристик. Для этих целей могут быть использованы различные по химическому строению полимерные, олигомерные и индивидуальные соединения – политетрафторэтилен, теломеры тетрафторэтилена, фторированные карбоновые кислоты, фторалкилакрилаты, фторированные алканы и простые эфиры, амиды олигомерных перфторкарбоновых кислот (Фторсам–39) и т. д. [88–117].

Для поверхностной модификации готовых полимерных изделий (нити, пленки, монолитные образцы) могут быть применены методы прямого газофазного фторирования, обработки четырех- и пятифтористой серой, фтористыми соединениями азота ($\text{NF}_4^+\text{BF}_4^-$, $\text{NF}_4^+\text{AsF}_6^-$) и фосфора ($(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{PF}\cdot 2\text{HF}$), фторидами галогенов (ClF_3 , ClF , BrF_3 , IF_5), фторидами металлов и неметаллов (SbF_3 , SbF_3Cl_2 , SeF_4), фторидами ксенона (XeF_2 , $\text{XeF}^+\text{SbF}_6^-$, $\text{XeF}^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$), NF-реагентами (фторированные амины, N-фторпиридины, N-фторсульфонимиды, диалкиламиносульфотрифторидов DAST, MethylDAST, Morpho-DAST и Deохо-Fluor), фторирующими системами ($\text{SF}_4 + \text{BF}_3$, $\text{SF}_4 + \text{TiF}_4$, $\text{HF} + \text{SF}_4$), OF-реагентами ($\text{CF}_2(\text{OF})_2$, $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{OF}$), комплексными тетрафторкобальтатами, плазменной обработки и радиационного облучения в присутствии фторированных соединений [2–16, 59, 89–92]. Широкое применение в качестве аппретирующих агентов нашли фторированные поверхностно-активные вещества (эпиламы «Полизам», «Films»).

Полученные фторсодержащие полимеры и композиционные материалы находят применение в качестве:

а) фильтров для агрессивных жидкостей, сеток и других тканых структур для фильтрации агрессивных жидких и газовых сред, фильтров-брызгоотбойников для улавливания брызг кислот, окислителей при производстве серной и фосфорной кислот, удобрений;

б) армированных мембран при диафрагменном электролизе хлорида натрия в производстве гидроксида натрия и хлора;

в) средств защиты, специальной одежды, материалов и изделий пониженной горючести для эксплуатации в средах с высоким содержанием кислорода и для защиты от расплавленных металлов;

г) биологически стойких и биоинертных изделий медицинского назначения (протезы внутренних органов, шовные материалы, устройства для фильтрации биологических сред);

д) термостойких негорючих электроизоляционных материалов в кабелях и различных электро- и радиотехнических устройствах;

е) высоконагруженных антифрикционных материалов и узлов трения, а также стойких уплотнений и сальниковых набивок, способных эксплуатироваться в экстремальных условиях.

Модификация полимерных тканей, пленок, покрытий (на стадии переработки, поверхностная модификация) низко- и высокомолекулярным политетрафторэтиленом («Форум», «Черфлон», «Nuva ТТН») способствует получению ультра- (краевой угол смачивания более 120°) и супергидрофобных (краевой угол смачивания свыше 150°) материалов [1, 90, 91, 109–111, 413]. В работах [109–111] проведены исследования структуры и свойств покрытий, сформированных на поверхности полиэтилентерефталатных материалов из растворов ультрадисперсного политетрафторэтилена в сверхкритическом диоксиде углерода и теломеров тетрафторэтилена в ацетоне. Показано, что на поверхности волокон образуется пленка политетрафторэтилена, которая снижает поверхностную энергию полиэфирного материала, обеспечивая его ультрагидрофобность, высокую воздухо- и паропроницаемость, малое водопоглощение и устойчивость к стиркам (таблицы 18–21) [90, 91, 109].

Таблица 18 – Рентгенодифракционный анализ модифицированной ПЭТФ ткани

Условия обработки ткани	Интенсивность дифракции $I_{\text{обр}}^n(2\theta)$, имп/с	
	$2\theta = 13^\circ$	$2\theta = 25,5^\circ$
Без обработки	536,1	2390,4
Обработка в сверхкритическом CO_2 при давлении 20 МПа, температуре 90 °С в течение 120 мин	546,5	2378,3
Обработка раствором препарата «Форум» в сверхкритическом CO_2 при давлении 20 МПа, температуре 90 °С в течение 120 мин	522,4	2340,5
Коэффициент вариации, %	2,0	

Таблица 19 – Показатели гидрофобности ПЭТФ ткани, обработанной раствором препарата «Форум» в сверхкритическом CO_2 при различных давлениях и температуре

Условия обработки		Содержание препарата на поверхности, г/м ³	Краевой угол смачивания, град		Продолжительность впитывания капли воды, мин	
Давление, МПа	Температура, °С		До истирания	После истирания	До истирания	После истирания
20	90	0,752	137	133	Более 50	Более 50
40	70	0,498	139	132	Более 50	Более 50
50	70	0,925	138	136	Более 50	Более 50
50	90	0,856	135	127	Более 50	Более 50

Таблица 20 – Сравнительная устойчивость эффекта гидрофобности к эксплуатационным воздействиям

Препарат	Краевой угол смачивания, град			
	Исходная полиэфирная ткань	После истирания	После стирок	После химчисток
Черфлон	130±3	135±3	134±3	130±3
Nuva ТТН	132±4	117±4	108±5	126±5

Таблица 21 – Характеристика гидрофобности полиэфирной пленки, трехкратно обработанной раствором теломеров тетрафторэтилена

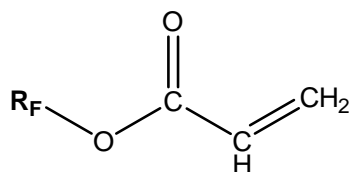
Вид обработки	Краевой угол смачивания, град
Необработанная	72±3
Теломер, термофиксация	92±3
Теломер, термофиксация, истирание	88±2

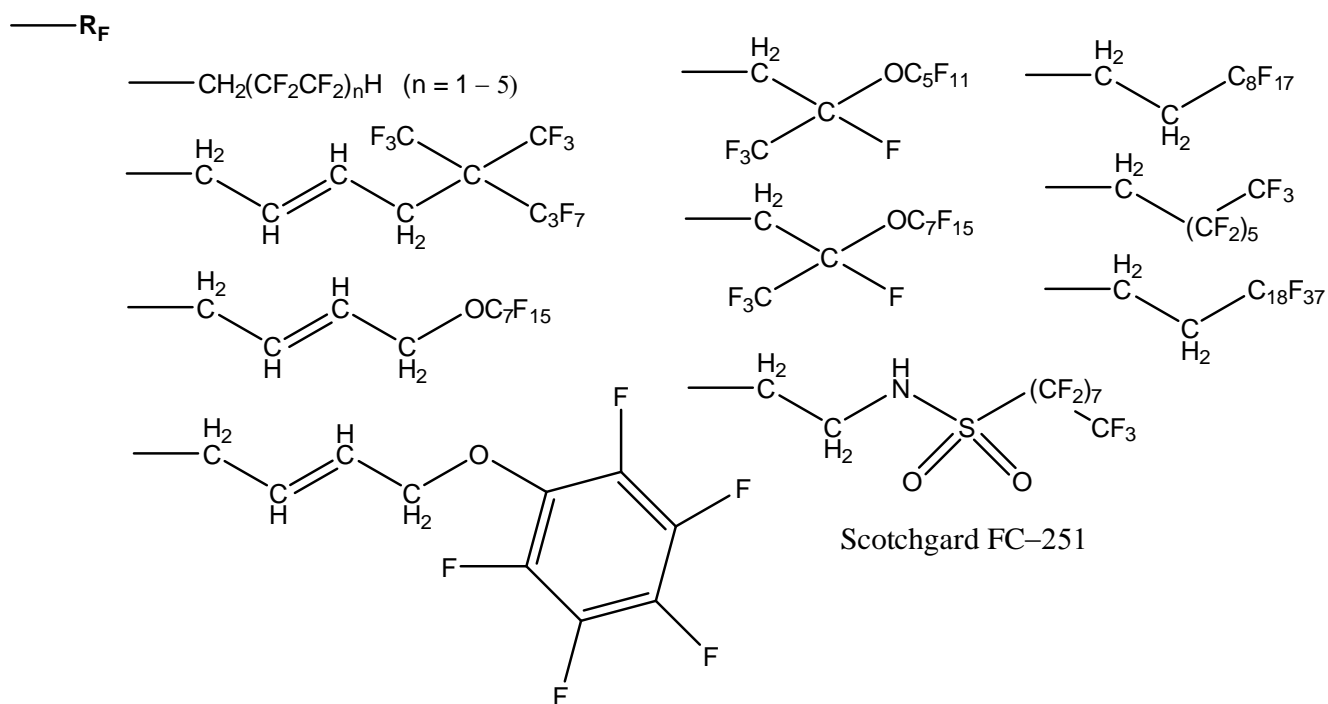
В работах [112–114] отмечается практическая полезность фторалкилакрилатов как гидрофобизаторов волокнообразующих полимеров для целенаправленного получения текстильных материалов с антиадгезионными свойствами. В отечественной практике инициатором научного направления, связанного с изучением химического присоединения фторорганических соединений к химическим волокнам, был З. А. Роговин [44].

Привитые фторполимеры, благодаря способности образовывать на поверхности полимера равномерный полимерный слой, оказались эффективными модификаторами полиэфирных пленок, нитей и волокон. При получении фторсодержащих привитых полимеров основным фактором, определяющим уровень свойств (антиадгезионных, диэлектрических, защитных), является химическое строение фторалкильного радикала.

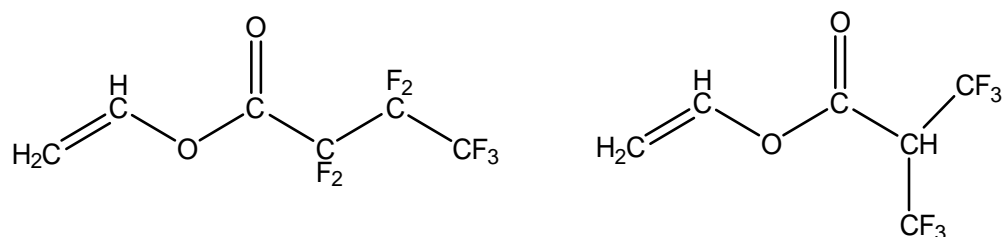
В работе [113] установлено, что антиадгезионные свойства начинают проявляться при наличии в радикале не менее четырех перфторированных углеродных атомов с F_3C -группой на конце цепи и существенно повышаются при ее удлинении. Оптимальное количество привитого полимера составляет не менее 2 % (возрастание масло- и водоотталкивающих свойств при сохранении прочностных характеристик). Процесс привитой полимеризации фторсодержащих непредельных мономеров к ПЭТФ может быть организован по периодической, полунепрерывной и непрерывной схемам.

В настоящее время в российской и мировой промышленности выпускаются фторированные алкилакрилаты различного химического строения [88, 89, 112–114]:





Для осуществления прививки могут быть применены фтормономеры с неопределённым заместителем в сложноэфирном фрагменте [44]:



Характерной особенностью сложных эфиров фторированных карбоновых кислот, затрудняющей возможность их практического применения, является способность легко гидролизываться вследствие высокой электрофильности карбонильного углерода, возникающей за счет электроноакцепторного влияния атомов фтора. При этом важно, что привитые полимеры с нормальным строением фторалкильной цепочки характеризуются более высоким уровнем антиадгезионных свойств, чем с разветвленным строением.

Модифицирование поверхности полиэфирных и полиамидных волокон прививкой фтормономеров осуществляется с использованием традиционных окислительно-восстановительных систем: Fe²⁺ – H₂O₂ или Cu²⁺ – H₂O₂. Для повышения степени превращения фторированного мономера в привитой полимер

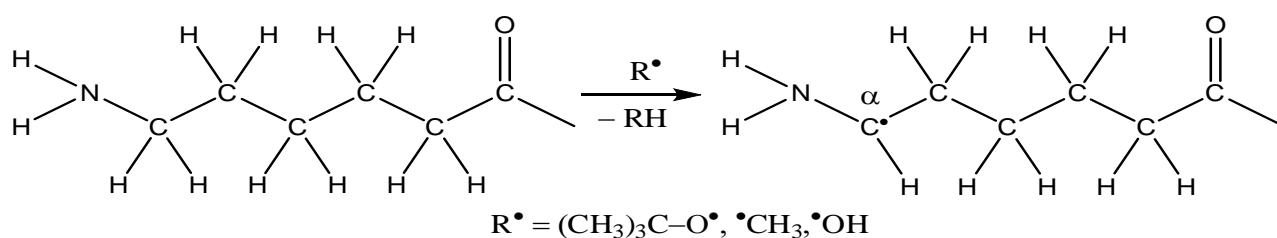
могут быть успешно использованы обратимые окислительно-восстановительные системы (например, $\text{Fe}^{2+} - \text{H}_2\text{O}_2$ – аскорбиновая кислота (или гидразин)).

Известно применение радиационной прививочной полимеризации для синтеза и модификации трековых (для ядерных фильтров) и газоразделительных полиэфирных мембран. Для получения привитых сополимеров ПЭТФ может быть использован метод полимеризации в блоке при $80\text{ }^\circ\text{C}$ в присутствии пероксида бензоила. При этом выход привитого фторполимера составляет 96–98 % [112].

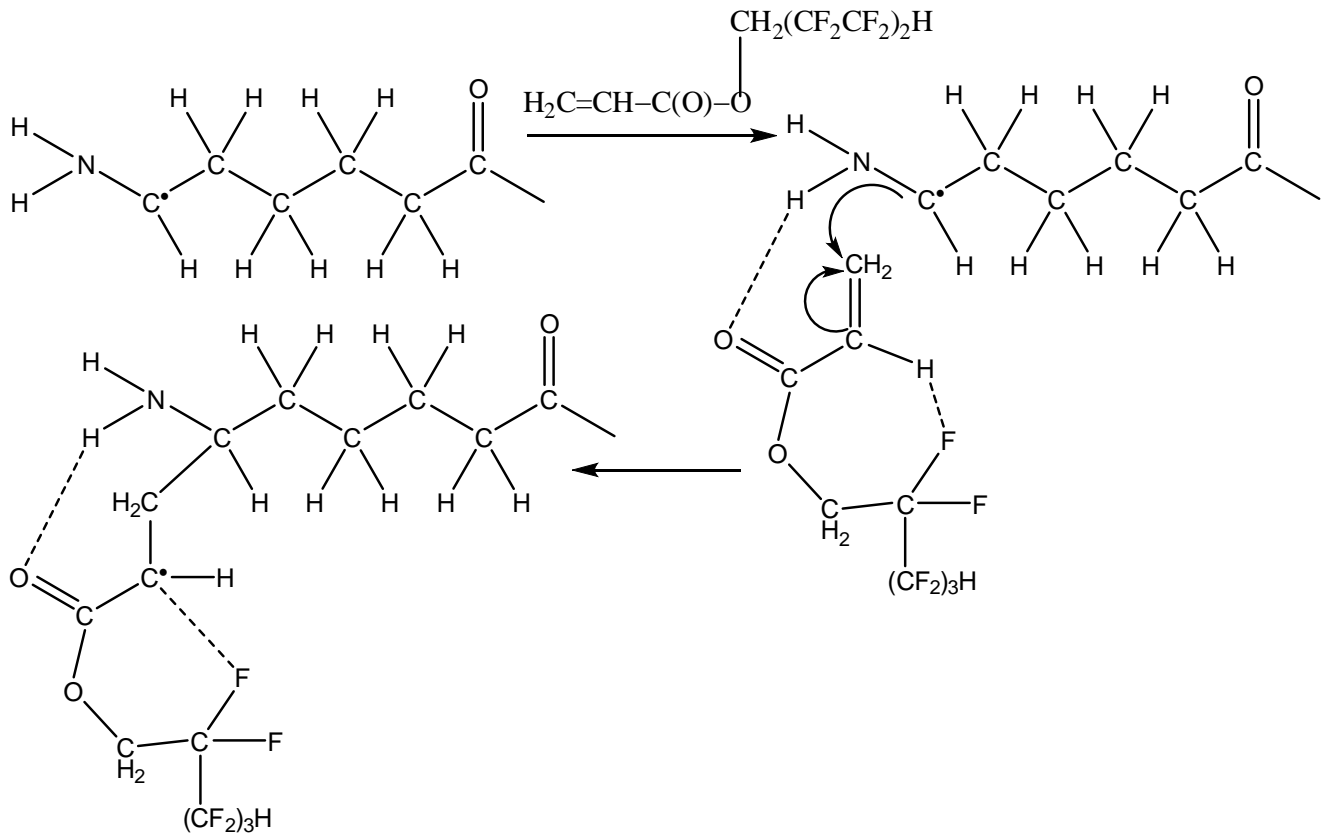
Одним из направлений химии фторполимеров является синтез flip-flop олеофобно-гидрофильных фторсодержащих сополимеров ПЭТФ. Такие привитые системы способны к переориентации на поверхности нитей ПЭТФ при переходе из воздушной в водную среду (при стирке). Применение фторсодержащих мономеров, содержащих оксирановый цикл, позволяет проводить полимераналогичные превращения в привитых макромолекулярных цепях, позволяя придать ряд ценных свойств полиэфирным материалам. О применении фторсодержащих поверхностно-активных веществ в качестве модификаторов полимерных волокон подробно описано в источнике [94].

Модифицирование поликапроамида поли- и перфторированными соединениями систематизировано в работе [115]. Введение 1 % фторалкилакрилатов в полиамид позволяет получать прессованием полимерные пленки с водоотталкивающими свойствами, а в условиях плазменной обработки акрилаты прививаются к поликапроамиду, повышая его огнестойкость.

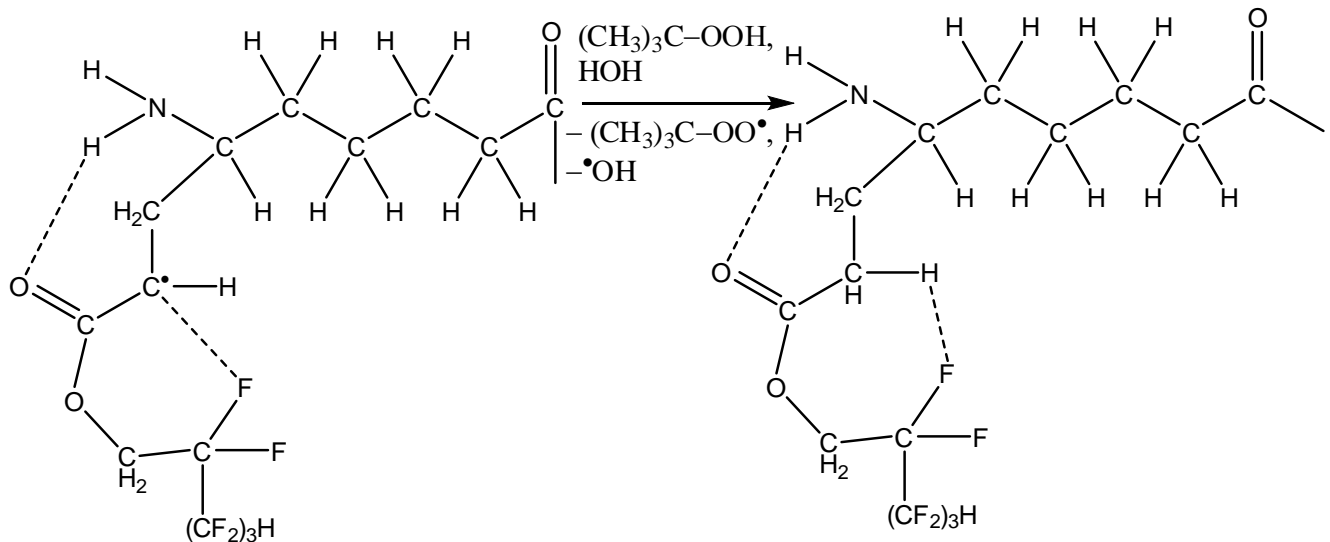
Радикальная прививка 1Н,1Н,5Н-тригидроперфторпентилакрилата к поликапроамидной нити в присутствии *трет*-бутилгидропероксида способствует получению фторполимера с содержанием фтора 0,87–1,33 % [115–117]. Установлено, что отрыв атома водорода от фрагмента $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_5-\text{C}(=\text{O})-$ идет в α -положение к NH-группе:



Образующийся макрорадикал реагирует далее с 1Н,1Н,5Н-тригидроперфторпентилакрилатом, чему способствует электрофильный характер концевой CH_2 -группы:



В стабилизации структуры радикалов участвуют сложноэфирная группа, а также концевая NH -группа, ассоциированная со сложноэфирной группой, что в конечном итоге приводит к сополимеру:



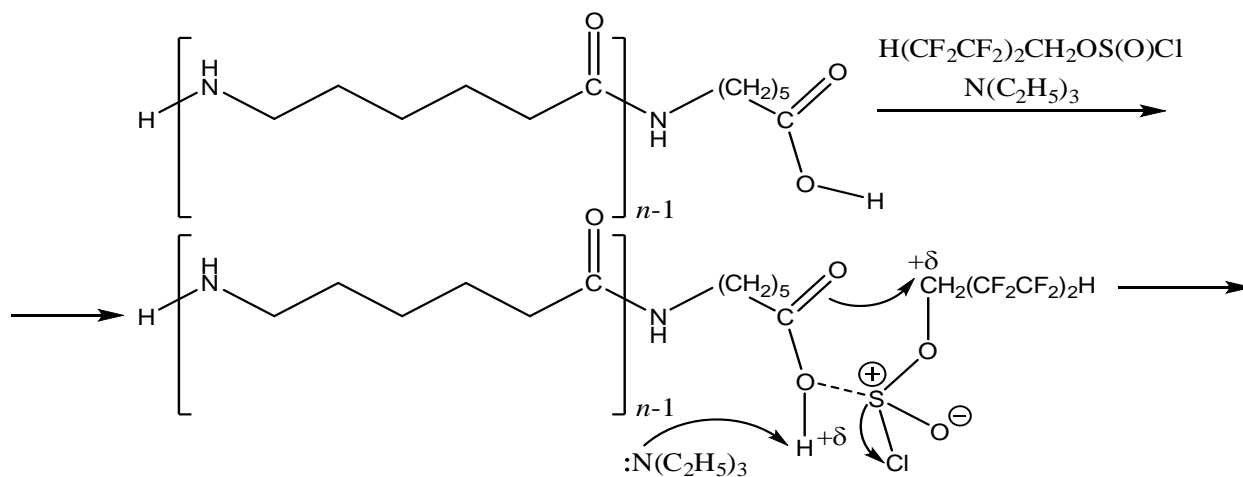
Особенностью прививки 1Н,1Н,5Н-тригидропепторпентилакрилата к поликапроамидному волокну является то, что в условиях прививки не наблюдается образование значительного количества гомополимера, а полученный сополимер характеризуется повышенными физико-механическими свойствами за счет возможного возрастания степени молекулярной ориентации в аморфной фазе полимера, вызванной образованием циклических ассоциатов (таблица 22) [117].

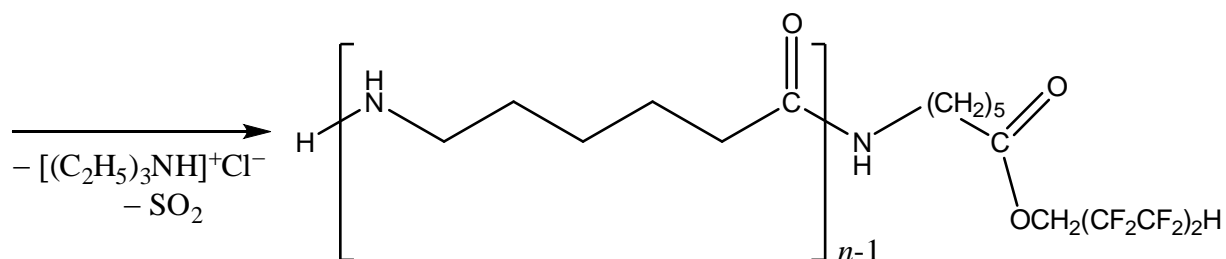
Таблица 22 – Изменение физико-механических свойств исходной поликапроамидной нити и нити, обработанной полифторированным акрилатом

Время прививки, ч	Разрывная нагрузка, Н	Относительное удлинение при разрыве, %
0	9,1	14,4
1	9,4	16,5
2	9,3	15,6
3	9,3	14,0
4	9,7	21,8

Полифторалкилирование олиго- и поликапроамидов полифторированными спиртами и хлорсульфитами на их основе $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OS}(\text{O})\text{Cl}$ описано в работах [67, 115]. Применение полифторалкилхлорсульфитов позволяет вводить поли- и перфторированные фрагменты в макромолекулярные системы, содержащие гидроксильные и карбоксильные группы [118–127].

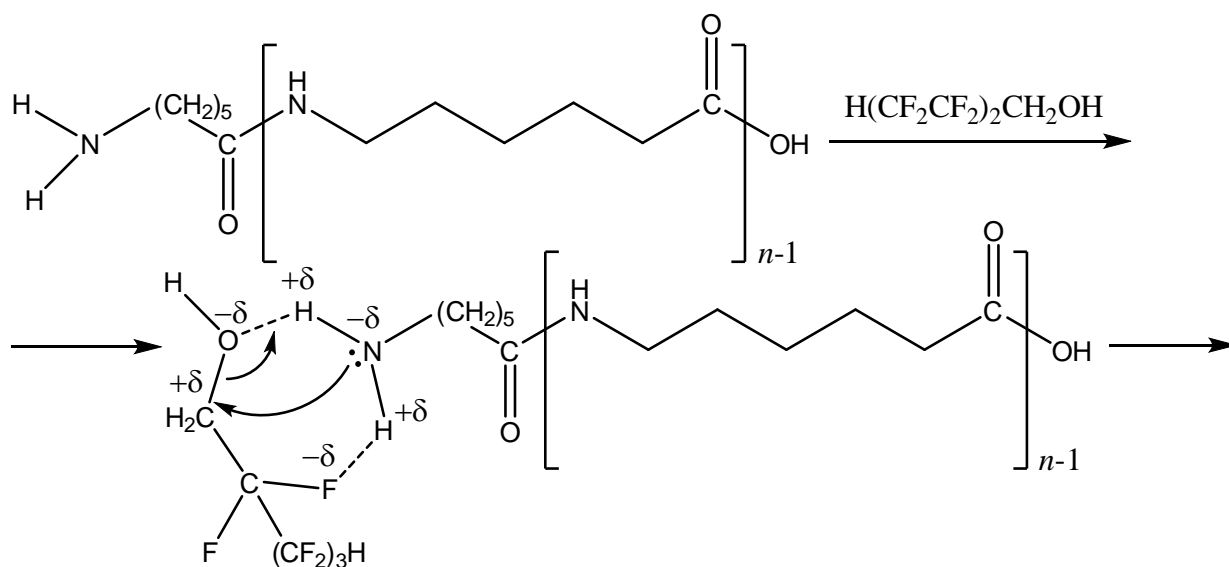
Реакцию 1Н,1Н,5Н-тригидроперфторпентилхлорсульфита (продукт взаимодействия полифторированного спирта и тионилхлорида в присутствии амидов кислот [128–131]) с олигомерами ϵ -аминокапроновой кислоты ($n = 60\text{--}80$) в присутствии триэтиламина проводили в течение 2 ч при $60\text{--}65\text{ }^\circ\text{C}$ с образованием преимущественно продукта *O*-полифторалкилирования (т. пл. $225\text{--}235\text{ }^\circ\text{C}$, содержание фтора $1,09\text{--}1,56\%$ выход $75,6\%$):

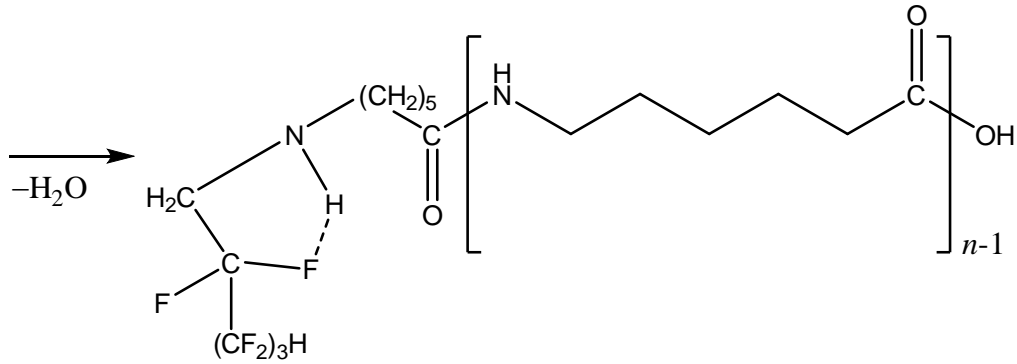




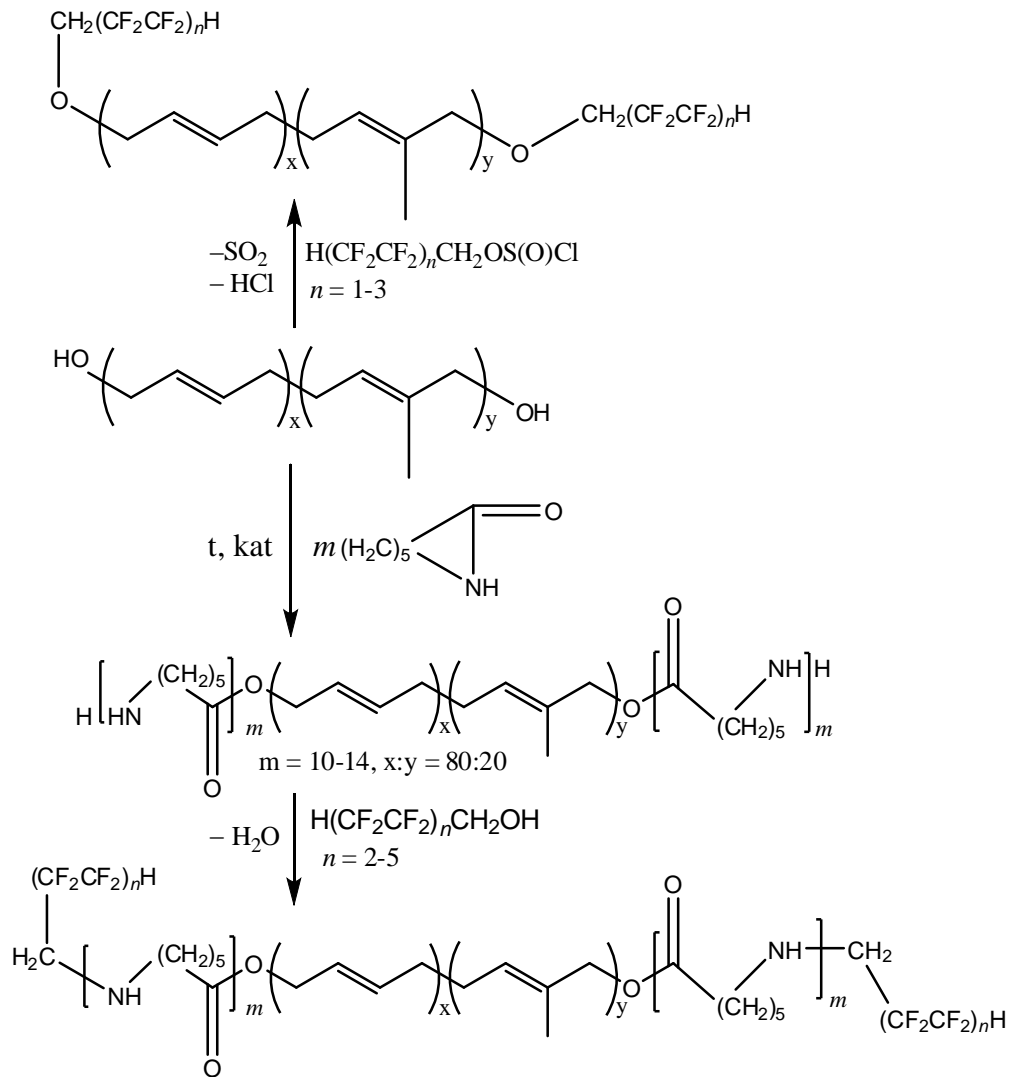
В смеси был обнаружен также не растворимый в кипящей воде продукт *N,O*-полифторалкилирования с выходом 15,6 % (т. пл. 220–228 °С, содержание фтора 3,09 %).

Механизм *N*- и *O*-полифторалкилирования олигокапроамидов полифторированными спиртами отличается от механизма реакции полифторалкилхлорсульфитов с олигомером [115, 132–134]. Повышенная кислотность полифторированного спирта и низкая электронная плотность на атоме кислорода гидроксильной группы затрудняет этерификацию карбонильной группы олигомера и взаимодействие может идти с разрывом амидной связи, а наличие электрофильного центра на атоме углерода CH_2 -группы способствует атаке неподеленной парой электронов атома азота концевой NH_2 -группы молекулы олигомера этого центра. Основным продуктом реакции 1Н,1Н,5Н-тригидроперфторпентан-1-ола с олигомером при 141 °С (12 ч) является продукт *N*-полифторалкилирования (стабилизации переходной структуры способствует образование внутримолекулярной водородной связи $-F \cdots H-$):





Применение продуктов *N*- и *O*-полифторалкилирования бутадиен-изопреновых олигодиолов и их эфиров с олигомерами ϵ -аминокапроновой кислоты:



в качестве компонентов полиуретановых композиций сообщает последним повышенную влаго-, масло- и бензостойкость [135, 136]. При этом фторированные олигомеры способны оказывать пластифицирующее влияние.

Наличие в полученных соединениях кратных связей позволяет осуществлять дальнейшие химические превращения, связанные с введением различных функциональных групп (хлор, пероксидных фрагментов).

Одним из направлений модификации полимеров поли- и перфторированными соединениями является создание антифрикционных полимерных материалов. Применение фторированных алканов C_nF_{2n+2} и $H(CF_2)_nCl$, фторированных спиртов и сложных эфиров ϵ -аминокапроновой кислоты в качестве модификаторов полимеров целесообразно для производства текстильной и кордной ткани, шовного хирургического материала и композиций для протезирования органов человека, а также деталей узлов трения [84, 137, 138].

Сложные эфиры полифторированных спиртов и ϵ -аминокапроновой кислоты $H_2N-(CH_2)_5-C(=O)-O-CH_2(CF_2CF_2)_nH$ ($n = 1, 2$) способствуют понижению температуры переработки поликапроамида и повышению текучести расплава [139]. Триботехнические испытания выявили, что введение 0,1 % масс. наиболее активных 1Н,1Н,3Н-тригидроперфторпропиловых сложных эфиров ϵ -аминокапроновой кислоты приводит к возрастанию в 3 раза износостойкости поликапроамида.

Перфторированные алканы и полифторированные спирты, вводимые на стадии переработки поликапроамида (экструзионное компаундирование, компрессионное прессование, пресс-литье), способствуют совершенствованию комплекса свойств композиционного материала (таблица 23) [140].

Таблица 23 – Рецепт фторсодержащей полиамидной композиции и ее свойства

Фторсодержащий модификатор	Контактная температура, °С / коэффициент трения	Модуль упругости, ГПа	Ударная вязкость по Шарпи, кДж/м ²
– ¹	105 / 0,7–1,2	7,8	27
$H(CF_2CF_2)_2CH_2OH$ ²	58 / 0,4	10,2	23
$H(CF_2CF_2)_4CH_2OH$ ³	45 / 0,4	11,2	24
Фторалкан ⁴	95 / 0,5	9,5	18

Состав композиции, % масс.: ¹ поликапроамид – 85, углеродное волокно – 15; ² поликапроамид – 52, углеродное волокно – 30, полиэтилен высокого давления – 12, 1Н,1Н,5Н-тригидроперфторпентан-1-ол – 0,1, порошкообразный технический углерод – 6; ³ поликапроамид – 45, углеродное волокно – 40, полиэтилен высокого давления – 11, 1Н,1Н,9Н-тригидроперфторнонан-1-ол – 0,3, порошкообразный технический углерод – 4; ⁴ поликапроамид – 70, углеродное волокно – 30, фторалкан – 0,1.

Структурные исследования модифицированных поликапроамидных пленок, формируемых из растворов муравьиной кислоты, свидетельствуют о том, что введение полифторированных спиртов способствует повышению доли полимерных молекул в плоской *транс*-конформации и формированию протяженных водородно-связанных слоев, ориентированных перпендикулярно плоскости пленки [115].

Невысокие температуры кипения полифторированных спиртов $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$ (760 мм рт. ст.: 109 °С $n = 1$; 141 °С $n = 2$; 170 °С $n = 3$; 202 °С $n = 4$; 230 °С $n = 5$ по ТУ 2421–151–05807960–2005), по сравнению с температурами расплава полиамидов, сложных полиэфиров и полиуретанов, способствуют возможному улетучиванию данных модифицирующих добавок в процессе их совмещения с расплавами полимеров. Модификацией полифторированными спиртами (в виде их растворов заданной концентрации) поликапроамидных гранул на стадии их сушки при 100–115 °С в барабанной сушилке с последующим вакуумированием растворителя по расплавной технологии были сформованы волокна, литьевые образцы и исследованы их свойства (таблица 24) [115].

Таблица 24 – Изменение физико-механических показателей в процессе хранения поликапроамидных волокон, модифицированных $3,5 \cdot 10^{-3}$ % масс. 1Н,1Н,5Н-тригидроперфторпентан-1-олом и $5 \cdot 10^{-2}$ % масс. 1,3-бензенадикарбамида *N,N*-бис-(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидинила (в числителе исходное волокно, в знаменателе – модифицированное).

Волокно	Разрывная нагрузка, Н	Относительное удлинение, %
исходное	16,0 / 14,6	16,2 / 22,5
после выдержки в течение 2 лет	8,5 / 12,9	16,0 / 22,5

Стабилизирующее влияние малых количеств полифторированных спиртов проявляется в снижении нежелательных трибоокислительных процессов, приводящих к появлению к образованию продуктов черного цвета, расположенных концентрическими кругами по направлению трения (рисунок 2).

В работах [69, 115] постулируется, что прочность удерживания полифторированного спирта в полимере настолько высока, что он сохраняется в полиамидной структуре после операций гранулирования и формования волокон в

условиях переработки при 255 °С и значительных сдвиговых воздействиях при экструдировании и литье. Однако дальнейшие исследования [138] не исключают диффузию молекул полифторированного спирта на поверхность изделий при повышении температуры в процессе трения образцов и образование граничного самосмазывающегося слоя.



а

б

в

Рисунок 2 – Фотографии после трения образцов исходного полиакриламида (а), содержащего $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ в количествах 0,05 % масс. (б) и 0,005 % масс. (в) [138]

Олигомерные фторалканы $\text{H}(\text{CF}_2)_n\text{Cl}$ ($n = 7-16$) с молекулярной массой не превышающей 600, являющиеся отходами при синтезе политетрафторэтилена, обладают высокими антифрикционными свойствами, низким показателем вязкости расплава в сочетании с высокой термостабильностью и технологичностью, хорошей растворимостью в органических растворителях [140, 141]. Введение фторорганических добавок улучшает износостойкость и термофрикционные характеристики эластомерных композиций, обусловленное модификацией поверхности резин и миграцией модификатора к поверхности.

Поверхностная модификация эластомеров молекулярным фтором, гидрофторирование фтороводородом, полифторированными аминами ($\text{CHClCF}_2\text{-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ и $\text{CF}_3\text{CHF}_2\text{-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$), полифторированными борорганическими кислотами, *N*-сульфонимидами ($\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NFSO}_2\text{-C}_6\text{F}_{13}$ и $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NFSO}_2\text{-C}_4\text{F}_9$), фторидами металлов в высшей степени окисления (CoF_3 , AgF_2 , MnF_3 , BiF_5 , UF_6 , PbF_4), сополимеризация с непредельными фтормономерами в присутствии поли- и перфторированных пероксидных инициаторов способствует созданию гидрофобного поверхностного слоя, обогащенного фтором, что благоприятно сказывается на повышении износостойкости и агрессивностойкости полученных материалов [2–15, 88, 92–94, 142–151].

1.5 Полимерные композиционные материалы, содержащие элементоорганические соединения, иммобилизованные на высокодисперсном носителе, или микрокапсулированные в оболочку

Иммобилизация фторорганических (включая поли- и перфторированные) соединений на высокодисперсных неорганических носителях открывает новые перспективы для получения полимерных композиционных материалов с улучшенными свойствами [88]. Данный способ введения добавок в макромолекулярные системы становится особенно актуальным в случае, если модификатор является летучим или способен разрушаться в температурных условиях его совмещения с расплавами полимеров, а также при необходимости введения малых количеств поли- и перфторированных соединений в полимеры.

В качестве носителя могут быть использованы природные и синтетические ММТ, сапонит, каолин, вермикулит, гекторит и фторгекторит, фтористая слюда, графит и фторированные углеродные нанотрубки [88, 152–157]. Наибольшее распространение (в т. ч. промышленную реализацию) получили различные марки монтмориллонитовых глин, модифицированных элементоорганическими соединениями: Cloisite (Southern Clay Products, США), Dellite (Laviosa Chimica Mineraria, Италия), Somasif (CBC Co., Япония) и Монамет (Метаклэй, г. Карачев).

Слоистый алюмосиликат монтмориллонит имеет не только уникальный полиэлементный состав, но и способен расслаиваться в полимерной матрице до единичных монослоев толщиной порядка 1 нм (рисунок 3) [152–160]. Как правило, элементоорганической составляющей являются галогениды моно-, ди-, три- и тетраалкил(арил, аралкил, алкокси, арокси)аммония и фосфония. Прикладное значение имеют также органоглины, содержащие S- и N-содержащие соединения (сульфаниламиды), Si- и В-органические соединения, а также лекарственные препараты [151–164].

Для получения композитов полимер / слоистый наполнитель могут быть использованы метод полимеризационного наполнения, растворный метод, смешение в расплаве и золь-гель технологии [88, 154, 155, 161]. Как правило,

достичь значительных эффектов изменения комплекса механических и функциональных свойств удастся в случае полярных полимерных матриц, что связано с ограниченной совместимостью неполярных полимеров с ММТ и трудностью реализации высокой степени дезинтеграции частиц слоистого наполнителя на единичные монослои в полимерной матрице, от которой зависит эффективность улучшения комплекса свойств полимерных композитов.

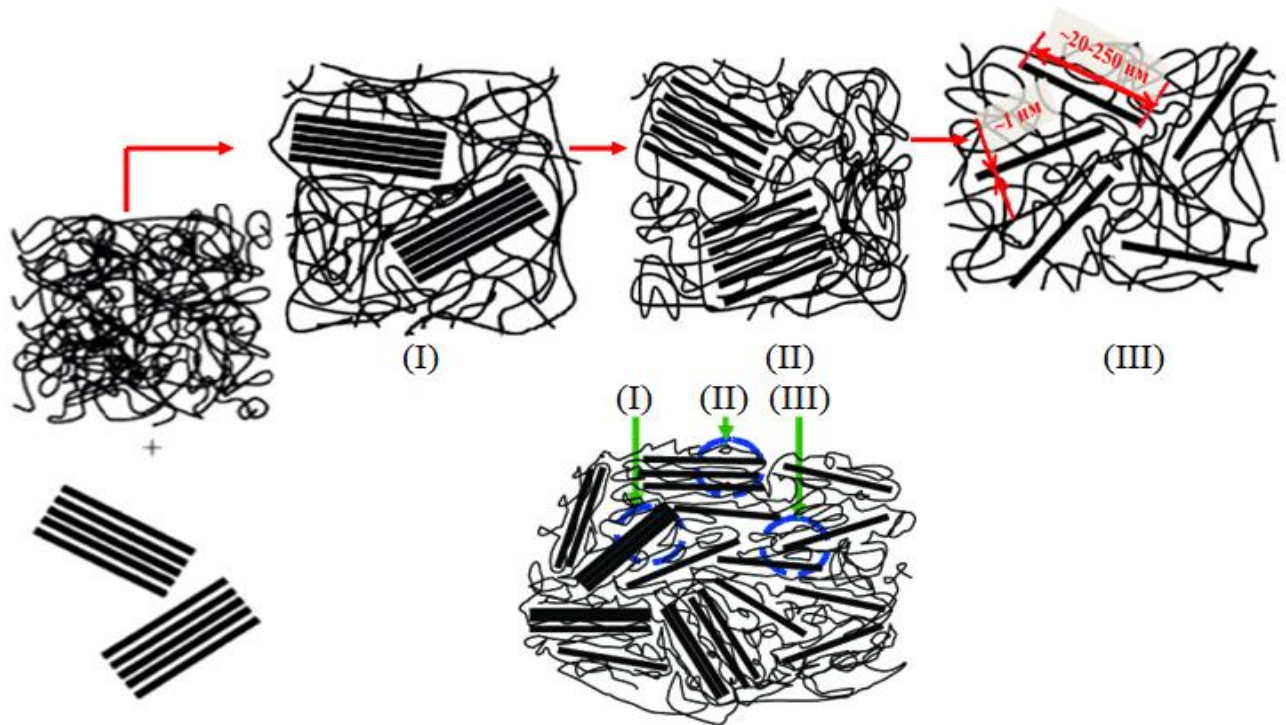


Рисунок 3 – Образование микро- и нанокomпозиционных морфологий при введении монтмориллонитовой глины в полимеры: (I) – микрокомпозит, (II) – интеркалированный нанокomпозит, (III) – эксфолированный нанокomпозит.

Возможность улучшения ряда свойств (физико-механические, термическая стойкость, пониженная горючесть и газопроницаемость) привела к расширению использования слоисто-полимерных композиционных материалов в ряде областей, таких как автомобильная, легкая промышленность, электроника, аэрокосмическая промышленность (мировыми поставщиками полимерных композитов, содержащих органоглину, являются Toyota, Bayer AG, Creanova, GE Plastics, Honeywell, Hyperion, Nanocor, General Motors и другие) [152–167].

О иммобилизации поли- и перфторированных соединений на высокодисперсных неорганических носителях имеются лишь отрывочные

сведения [8, 88, 89, 141, 168–173], описывающие модификацию слоистых наполнителей смесью фторалканов $H(CF_2)_nCl$ ($n = 7-14$), фторированными кислотами (включая $H_2[SiF_6]$), их солями и эфирами, ионогенными и неионогенными фторсодержащими поверхностно-активными веществами ($[R_FSO_2NH(CH_2)_nNR_3]^+X^-$, $R_FSO_2NH_2$). В работах академика В. В. Коршака анализируются особенности физико-химических процессов, происходящих в системе графит / хлорперфтордодecilфторсульфат (например, [174]). При этом в литературе отсутствуют данные о выявленных закономерностях иммобилизации поли- и перфторированных соединений (влияния их химического строения на структурно-морфологические характеристики полученных систем, характер изменения свойств, например, органолин, в гомологическом ряду фторированное соединение – носитель) на слоистых наполнителях (монтмориллонит, графит), совокупно определяющих перспективу их применения в качестве модификаторов полимеров.

При обработке минеральных наполнителей фторалканами образуется модифицированный продукт с «привитым» слоем фторалкана (рисунок 4). Свойства гетероцепных полимеров, модифицированных $H(CF_2)_nCl$, иммобилизованных на различных носителях (бентонит, мрамор, травертин, туф), описаны в работах [141, 175–177].

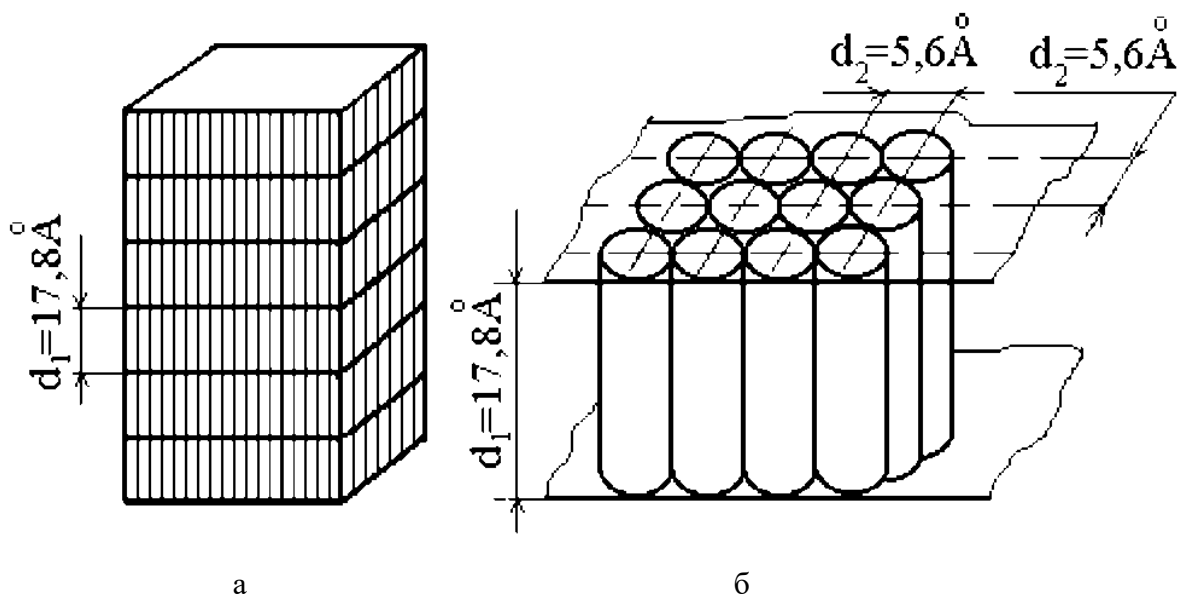


Рисунок 4 – Схема строения кристаллита фторалкана, состоящего из параллельных слоев (а) и одного слоя фторалкана (б)

Фторированный монтмориллонит находит различное применение [178–180], включая использование в стоматологической практике, обеспечивая поэтапное высвобождение ионов F^- для эффективной профилактики кариеса зубов [181, 182], а также для получения барьерных композиционных материалов Nafion [183].

Модификация монтмориллонита фторсодержащими поверхностно-активными веществами «Флактонит К-76» (R_FSO_2A , где $R_F = C_3F_7O(CF_2-CF(CF_3)O)_n$, $n = 1-3$, или $R_F = XC_mF_{2m}$, где $X = F$ или Cl , $m = 3-9$, $Hal = Cl$ или J , $A = -NH(CH_2)_3N^+(CH_3)_2X_1Hal^-$, $X_1 = -CH_2CH_2OH$) способствует повышению триботехнических свойств получаемых смазочных материалов [184].

Следует отметить, что альтернативным способом введения в полимеры фторированных соединений с низкими температурами кипения (например, фторированных спиртов, перфторкетонов $CF_3CF_2C(=O)CF(CF_3)_2$) является их микрокапсулирование в оболочку (поливинилэтоксиганосилоксановую, поливиниловый спирт с мочевино-резорцино-формальдегидной смолой и монтмориллонитом, желатиновую) [114, 185]. Микрокапсулирование антипиренов в кремнийсодержащую оболочку дает более высокую термическую стабильность при формовании по сравнению с исходными замедлителями горения, сохраняет и повышает их ингибирующие свойства, позволяя создавать материалы с высокими огнезащитными и физико-механическими показателями (таблица 25).

Таблица 25 – Термическая стабильность и горючесть поликапроамида с добавкой 1Н,1Н,5Н-тригидроперфторпентан-1-ола и антипиреном Т-2 (техническая смесь аммонийной соли амида метилфосфоновой кислоты и хлорида аммония), микрокапсулированными в кремнийсодержащую оболочку

Тип замедлителя горения	Максимальная скорость разложения, мг/мин	Кислородный индекс, % об.
–	8,9	20,0
Антипирен Т-2	5,6	29,3

Однако проницаемость оболочки затрудняет полноценное техническое применение данного способа введения фторированных соединений в полимеры. Эффект стабилизации возможен в результате модификации материала оболочки микрокапсулы введением в его состав (на стадии формирования оболочки)

наночастиц минерального пластинчатого наполнителя – монтмориллонита.

1.6 Выводы

1) Уникальное строение (химическое, включая электронное, стереохимическое) поли- и перфторированных соединений обуславливает их влияние на состояние надмолекулярных образований модифицированных ими полимерных материалов, сообщая хемо-, термо-, огне-, свето-, износо- и биостойкость, гидролитическую устойчивость и другие полезные свойства, что обуславливает всевозрастающий рост количества публикаций по фторполимерной тематике и выпуск фторсодержащих материалов ведущими фирмами мира;

2) модификация поли- и перфторированными соединениями полимеров может осуществляться на стадиях их получения, переработки и поверхностной модификацией готовых изделий, позволяя получать кордные, текстильные, медицинского назначения, резинотехнические фторсодержащие материалы с регулируемой гидрофобностью, а также материалы со специальными свойствами;

3) уникальное химическое строение полифторированных спиртов $\text{N}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$, содержащих в молекуле две протонодонорные NCF_2- , $\text{HO}-$ и протоноакцепторную $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ группы, обуславливает возможность их химического и физико-химического взаимодействия с макромолекулами полимера, способствуя реорганизации его надмолекулярной структуры. При этом положительные изменения в свойствах модифицированного полимера могут наблюдаться в случае введения незначительных концентраций указанных добавок ($10^{-3} - 10^{-4}$ % масс.). Однако применение микроколичеств полифторированных спиртов приводит к затруднению их равномерного распределения по объему полимерной матрицы, невозможности введения непосредственно в расплав полимера из-за их низкой температуры кипения и достижения необратимого связывания спиртов с макромолекулами матричного полимера;

4) иммобилизация поли- и перфторированных соединений на высокодисперсных носителях (прежде всего, монтмориллонитовая глина)

позволит не только расширить возможные методы введения указанных модифицирующих добавок (включая их малые количества) в макромолекулярные системы, но и обеспечить комплексное синергетическое влияние фторсодержащего модификатора, носителя и продуктов их химического, физико-химического взаимодействия на формируемую структуру модифицированных ими полимеров для получения композиционных материалов многоцелевого назначения с улучшенными свойствами.

Обсуждение результатов исследований

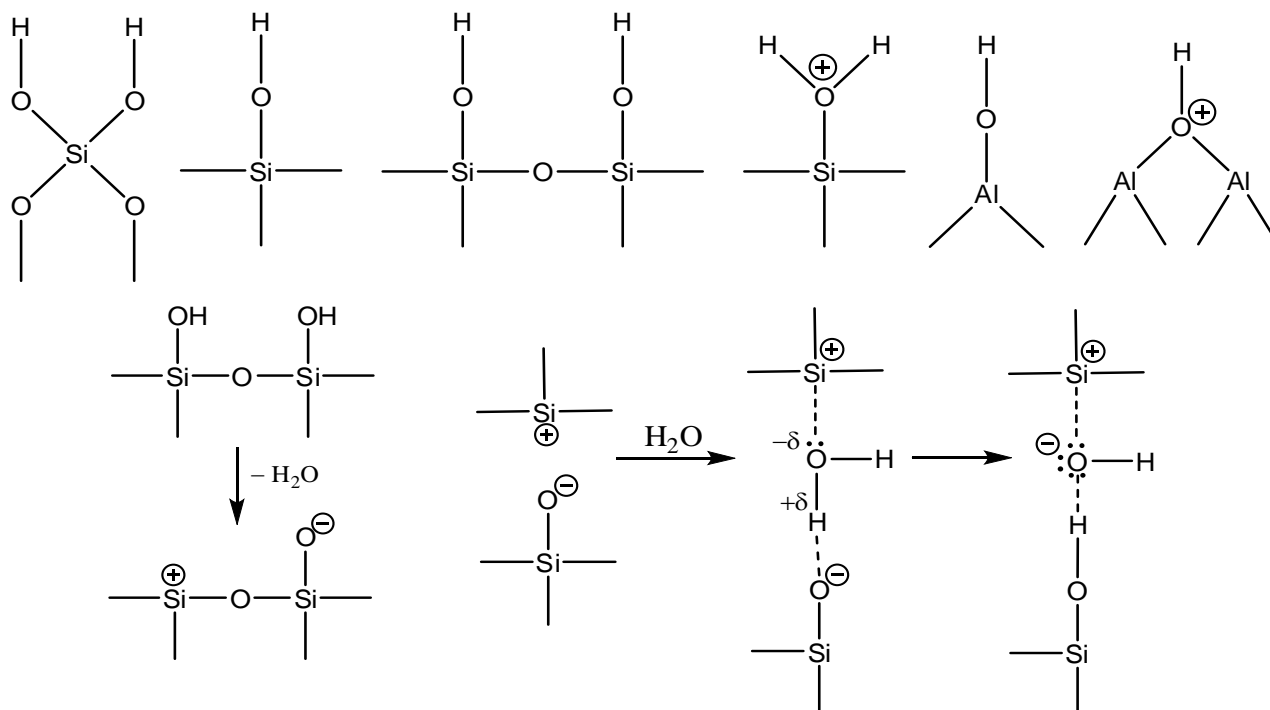
Из анализа литературных данных следует, что свойства ПКА, ПЭТФ, полиуретановых эластомеров и связанные с ними направления их практического применения определяются формируемой надмолекулярной структурой полимерной матрицы (степень кристалличности, полиморфизм, стереохимическое строение звеньев макромолекулярных цепей, состояние аморфных областей, включая топологическую структуру пространственной сетки, соотношения физических и химических связей), на которую оказывают существенное влияние химические и физико-химические процессы на межфазной границе «модификатор – макромолекула», обусловленные не только условиями формирования полимерных образцов, но и структурно-химическими особенностями вводимой модифицирующей добавки.

2 Физико-химические принципы создания новых модификаторов полимеров на основе полифторированных спиртов и монтмориллонита

В литературе достаточно подробно описаны особенности создания композиций на основе элементоорганических соединений (азот-, фосфор-, сера-, кремний- и борорганические вещества) и слоистых наполнителей (ММТ, сапонит, каолин, вермикулит, каолин, графит и т. д.) для последующего их использования в качестве модифицирующих добавок в полимеры [88, 152–188]. Органофилизация ММТ обеспечивает повышение сродства неорганического наполнителя к органической полимерной матрице [88, 189–192]. Одним из недостатков традиционных методик модификации слоистых минералов является использование водных, водно-спиртовых или водно-диоксановых сред, что способствует накоплению воды в межслоевых пространствах, на поверхности ММТ и может оказывать негативное влияние на конечные свойства полимерных композиционных материалов [88, 193].

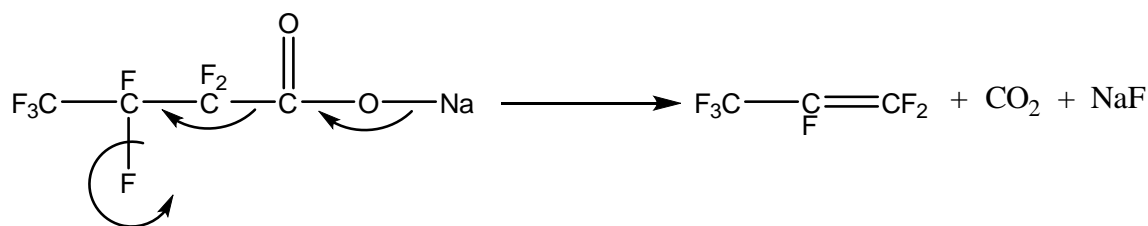
Многочисленные исследования природы активных центров на поверхности слоистых силикатов, проведенные Тарасевичем Ю. И. и Овчаренко Ф. Д. (г.

Киев), позволили установить, что на поверхности присутствуют такие центры адсорбции, как обменные катионы, координационно ненасыщенные ионы Al^{3+} и Mg^{2+} , а также гидроксильные группы и оксониевые структуры [207, 216, 420]:



При выборе способов модифицирования ММТ существенную роль имеет характер распределения элементоорганической компоненты на поверхности минерала, в его внутрислоевых пространствах, а также устойчивость формируемых структур. Для модификации слоистого алюмосиликата ММТ могут быть использованы поли- и перфторированные соединения различных классов (частично или полностью фторированные алканы, эфиры, карбоновые кислоты и т. д.), описанные в п. 1.5.

Фторированные углеводороды обладают малой адгезией к поверхности алюмосиликатов, что затрудняет их целенаправленное использование в качестве модификаторов ММТ [88]. С другой стороны, фторированные карбоновые кислоты активно реагируют с щелочной минеральной основой алюмосиликата ММТ, приводя к образованию соответствующих солей, которые весьма нестойки при нагревании и относительно легко уже при температурах 160–200 °С декарбоксилируются с образованием олефинов [24]:



Применение поли- и перфторалкильных аминов (реже полифторалкильных фосфинов и сульфонов), предусматривает использование водных или водно-спиртовых сред, что приводит к неполной гидрофобизации и органофилизации глины [88, 193].

2.1 Иммобилизация полифторированных спиртов на монтмориллоните

Имобилизация полифторированных спиртов $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$ со степенью теломеризации $n = 1-6$ способствует гидрофобизации ММТ и повышению совместимости с такими гетероцепными полимерами, как ПКА, ПЭТФ и полиуретаны. Принципиальный интерес использования фторспиртов заключается в их меньшей кислотности (по сравнению с фторсодержащими кислотами) и значительно большей термической устойчивости фторалкоголятов металлов (по сравнению с солями фторированных карбоновых кислот) [24]. Прикладной интерес применения полифторированных спиртов и композиций на их основе (например, с диацетат-ди-ε-капролактамом меди [84]) обусловлен тем, что повышение упруго-прочностных свойств, гидролитической устойчивости, термо-, свето- и износостойкости, достигается уже при небольшом содержании фторированного модификатора в полимерной матрице [115–117, 194, 195].

Как видно из данных, приведенных в таблице 26 и рисунке 5, химическое строение полифторированного спирта оказывает определяющее влияние на его содержание в слоистом алюмосиликате и устойчивость образующихся структур.

Накопление атомов фтора в молекуле спиртов и, как следствие, повышение их кислотности (*ab initio* расчет):

$$\text{p}K_a(n=1) = 12,0 > \text{p}K_a(n=2) = 10,1 > \text{p}K_a(n=3) = 8,6 > \\ > \text{p}K_a(n=4) = 7,9 > \text{p}K_a(n=5) = 6,5 > \text{p}K_a(n=6) = 5,2$$

способствует частичному вытеснению из солей мета- ($pK_{a1} = 9,66$), ортокремниевой ($pK_{a1} = 11,7$) и угольной ($pK_{a1} = 6,35$) кислот, а также реакции оксидов металлов, входящих в минеральную основу глины, с полифторированными спиртами, что приводит к образованию алкоголятов $[H(CF_2CF_2)_nCH_2O]_yM_x$ ($M = Na^+$ (преимущественно), K^+ , Ca^{2+} , Al^{3+} и т. д.) и закономерному повышению содержания рассматриваемых спиртов в глине, а также необратимости сорбции полифторированных спиртов $n = 4-6$:

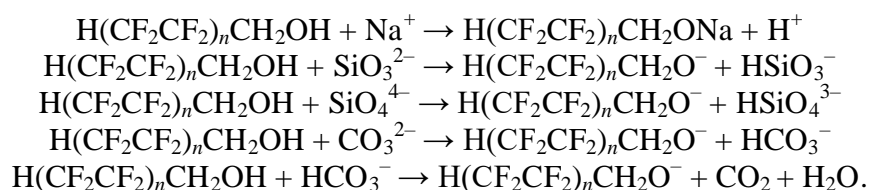


Таблица 26 – Результаты исследования иммобилизации полифторированных спиртов на монтмориллонитовой глине

Степень теломеризации полифторированного спирта	Содержание полифторированного спирта в глине**, % масс.	
	До десорбции	После десорбции
Влияние химического строения полифторированного спирта на его количество, поглощенное монтмориллонитом (растворитель <i>n</i> -гептан (изопропанол для $n = 4-6$), 70 °С, 40 кГц)		
$n = 1$	14,8	9,5
$n = 2$	22,3	10,3
$n = 3$	33,3	24,9
$n = 4$	40,0	40,0
$n = 5$	44,0	44,0
$n = 6$	61,5	61,5
Влияние температуры на количество полифторированного спирта, поглощенное монтмориллонитом (растворитель изопропанол, 40 кГц)		
$n = 4$	40,9 (80 °С) / 44,2 (150 °С) / 51 (200 °С)	не десорбируется
$n = 5$	45,2 (80 °С) / 49 (150 °С) / 57 (200 °С)	не десорбируется
$n = 6$	64 (80 °С) / 56 (150 °С) / 78 (200 °С)	не десорбируется
Влияние растворителя на время, за которое происходит поглощение полифторированного спирта монтмориллонитом до насыщения (70 °С, 40 кГц)		
$n = 2$	изопропанол: 22,3 (21 мин)	10,3
	<i>n</i> -гептан: 22,3 (13 мин)	6,7

Следует отметить, что использование углеводородных растворителей облегчает проникновение полифторированных спиртов во внутрислоевые пространства ММТ за счет снижения доли полиассоциатов (время сорбции 1Н,1Н,3Н-перфторпропан-1-ола глиной до насыщения сокращается с 24 мин [изопропанол] до 13 мин [*n*-гептан]):

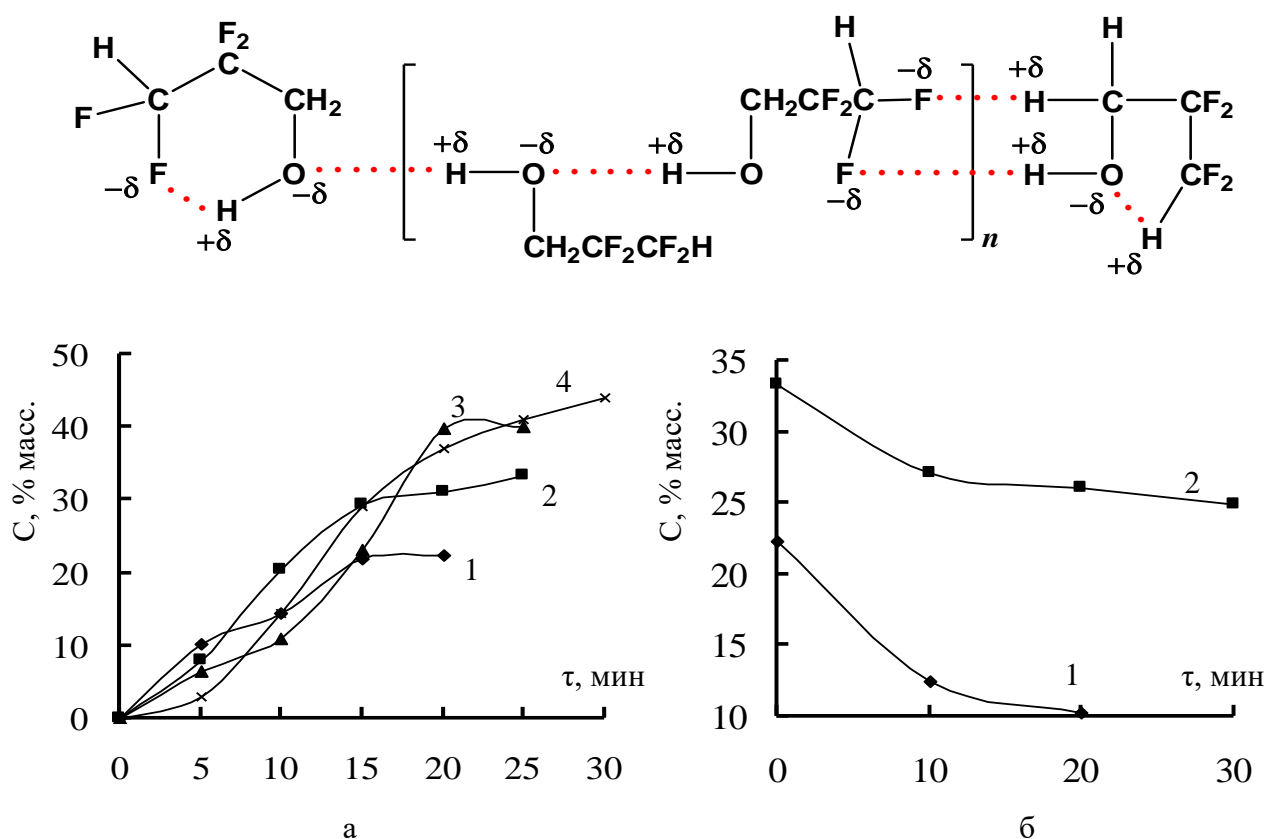


Рисунок 5 – Кривые сорбции (а) полифторированных спиртов ММТ глиной и десорбции (б) (температура 70 °С, растворитель этанол). С – содержание полифторированного спирта в ММТ, τ – время. 1 – $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}$, 2 – $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{OH}$, 3 – $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}$, 4 – $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{OH}$.

2.2 Структурно-морфологические характеристики композиций на основе полифторированных спиртов и монтмориллонита

Рентгеноструктурный анализ. Методом рентгеноструктурного фазового анализа (геометрия Дебая-Шеррера, «на пропускание») было выявлено, что рентгенограмма глины представлена значительным количеством кристаллических фаз, % масс.: 98 – ММТ, 1,2 – гипс, 0,3 – кварц и модификации кремнезема, 0,2 – кальцит, 0,2 – фосфаты, 0,1 – полевые шпаты (рисунок 6а). Характерная линия с выраженной асимметрией на $23,3^\circ$ ($d = 4,46 \text{ \AA}$), наблюдаемая во всех экспериментальных дифрактограммах, относится к фазе ММТ и соответствует внутрислоевому упорядочению слоистой алюмосиликатной структуры [196, 197]. Ее форма указывает на существенно двумерный характер (между соседними слоями алюмосиликатной структуры отсутствует ориентационное упорядочение) [196–200].

При переходе от исходного ММТ к его композициям с полифторированными спиртами на дифрактограммах появляются два типа изменений. Во-первых, относительно слабая линия ММТ-структуры, исходно наблюдавшаяся на $2\theta = 33,37^\circ$ ($d = 3,13 \text{ \AA}$), смещается в сторону меньших углов до $2\theta = 32,45^\circ$ ($d = 3,22 \text{ \AA}$). Это смещение связано с процессами интеркаляции молекул спиртов в межслоевые пространства глины. Другое сильное изменение дифрактограмм связано с появлением четкого пика вблизи $2\theta = 21,0^\circ$ ($d = 4,94 \text{ \AA}$). Интенсивность этой компоненты закономерно возрастает при увеличении содержания спирта, что указывает на формирование в межслоевых пространствах ММТ фторсодержащих органоминеральных структур.

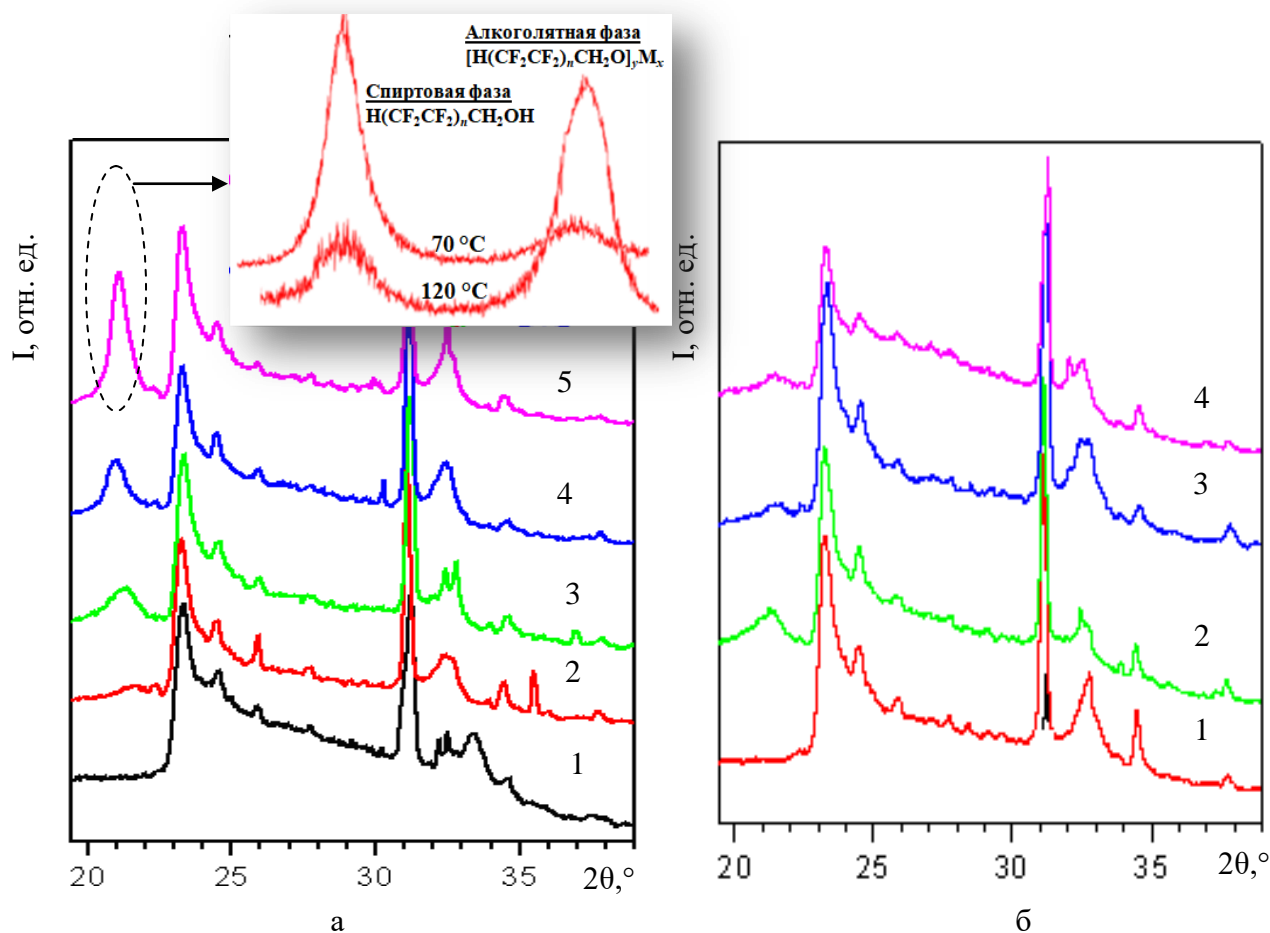


Рисунок 6 – Дифрактограммы композиций на основе полифторированных спиртов и монтмориллонита: а – исходный монтмориллонит (1), $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}$ (22,3%)–ММТ (2), $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{OH}$ (33,3%)–ММТ (3), $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}$ (40%)–ММТ (4) и $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{OH}$ (44%)–ММТ (5); б – $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}$ (10%)–ММТ (1), $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{OH}$ (10%)–ММТ (2), $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}$ (10%)–ММТ (3), $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{OH}$ (10%)–ММТ (4). Во вставке профильный анализ дифрактограммы. I – интенсивность дифракции, 2θ – угол рассеяния

Данные профильного анализа свидетельствует о двусоставности данного пика – полифторированные спирты формируют не только отдельную фазу в структуре ММТ, но и частично химически взаимодействуют с ним, образуя полифторированные алкоголяты металлов. Соотношение между этими компонентами определяется химическим строением спирта, а также зависит от температуры, при которой проводилась модификация глины полифторированным спиртом (образцы ММТ, обработанные при 200 °С спиртом $n = 5$ и $n = 6$ содержат только фазу с алкоголятом) (таблица 27).

Таблица 27 – Данные профильного фазового рентгеноструктурного анализа образцов $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}(10\%)\text{-ММТ}^1$

Степень теломеризации спирта	Содержание спиртовой / алкоголятной фаз, % об.
$n = 1$	82 / 18
$n = 2$	77 / 23
$n = 3$	71 / 29
$n = 4$	65 / 35
$n = 5$	52 / 48
$n = 6$	45 / 55

¹ органоглины получены при 70 °С.

Важно отметить, что при фиксированном содержании полифторированного спирта (эта закономерность проявляется в интервале концентраций 9–15 % масс.) в глине спирты-теломеры проявляют различную способность к формированию органоминеральных структур (рисунок 6б). Пик при $2\theta = 21,0^\circ$ особенно четко проявляется для образца, содержащего спирт $n = 3$, в то время как для образца с $n = 2$ он полностью отсутствует.

Геометрия эксперимента «на пропускание» затрудняет наблюдение рефлексов, соответствующих межслоевому упорядочению в случаях сильного текстурирования образцов. В связи с чем, дальнейшие исследования были проведены методом рентгеноструктурного анализа в геометрии Брэгга-Брентано «на отражение» [196–199]. Установлено, что при фиксированном содержании полифторированного спирта (10 % масс.) в глине изменение межплоскостного расстояния между алюмосиликатными слоями (по положению малоуглового базального рефлекса d_{001}) происходит следующим образом:

$$d_{001} = 4,2 \text{ нм (HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH)} > d_{001} = 4,0 \text{ нм (H(CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OH)} > \\ > d_{001} = 3,8 \text{ нм (H(CF}_2\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{OH)} > d_{001} = 3,5 \text{ нм (H(CF}_2\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH)} > \\ > d_{001} = 3,1 \text{ нм (H(CF}_2\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{OH)} > d_{001} = 2,9 \text{ нм (H(CF}_2\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{OH)}.$$

Кривые малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) образцов ММТ с иммобилизованными полифторированными спиртами приведены на рисунке 7. Существенная особенность экспериментальных кривых заключается (и для исходного ММТ, и для фторорганоглин) в наличии двух перегибов, соответствующих межплоскостным расстояниям около 60 и 30 Å.

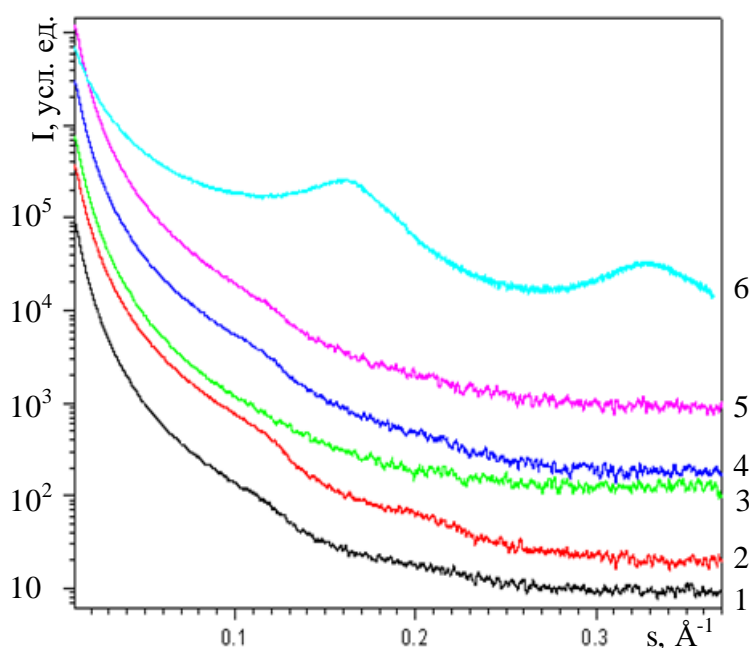


Рисунок 7 – Кривые МУРР композиций на основе полифторированных спиртов и монтмориллонита:
исходный монтмориллонит (1),
H(CF₂CF₂)₂CH₂OH(22,3%)–ММТ (2),
H(CF₂CF₂)₃CH₂OH(33,3%)–ММТ (3),
H(CF₂CF₂)₄CH₂OH(40%)–ММТ (4),
H(CF₂CF₂)₅CH₂OH(44%)–ММТ (5),
а также коммерческий образец Cloisite-органоглины (6), содержащей диоктадецилдиметиламмоний бромид.
I – нормализованная интенсивность,
s – координата (вектор) рассеяния.

Наиболее четко (с большей интенсивностью и асимметричностью пика) эти компоненты проявляются для ММТ, обработанного 1Н,1Н,5Н-тригидропфторпентан-1-олом, а наименее четко – в случае использования 1Н,1Н,7Н-тригидропфторгептан-1-ола. Следует отметить, что при этом упорядоченных слоистых систем с фиксированным межслоевым расстоянием практически не формируется, а наблюдается образование образцов с явным смешаннослойным характером.

Методы квантовой химии и молекулярного моделирования.

Теоретическим попыткам исследования структуры ММТ, адсорбционных слоев, формируемых модифицирующими добавками на поверхности и во внутрислоевых пространствах алюмосиликатов, посвящен ряд публикаций [190, 191, 201–205].

При этом идентифицируют несколько типов слоев, образующихся при насыщении межслоевых пространств ММТ модификаторами различного химического строения: монослой, бислой, псевдотрислой, парафиновые структуры.

С учетом данных рентгеноструктурного и МУРР исследований, привлечением методов квантовой химии и молекулярного моделирования были оценены особенности структурной химии адсорбционных слоев, формирующихся при заполнении межслоевых пространств ММТ молекулами полифторированных спиртов, и оказывающих непосредственное влияние на способность органоминеральной добавки к дезинтеграции ее частиц в полимерной матрице (таблица 28, рисунок 8).

Таблица 28 – Состав адсорбционных слоев и плотность упаковки в образцах монтмориллонита, с иммобилизованными полифторированными спиртами (ab initio, расчет для конденсированного состояния)

Степень теломеризации спирта	Состав адсорбционных слоев, % об.	Коэффициент плотности упаковки k^1
$n = 1$	«парафиновый» монослой: 68, псевдотрислой: 30, «парафиновый» бислой: 2	0,61
$n = 4$	бислой: 74, монослой: 21 псевдотрислой: 5	0,53

¹ отношение собственного объема молекул к истинному объему тела, составленного из данных молекул. Для спиртов, иммобилизованных на глине, значения k составляют: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ $k = 0,12$; $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ $k = 0,38$; $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{OH}$ $k = 0,58$; $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}$ $k = 0,55$. Для коммерческой органоглины Cloisite 15A $k = 0,30$ ($d_{001} = 2,3$ нм, «парафиновый» монослой $\neq 65^\circ$).

Полученные результаты хорошо коррелируют с данными МУРР и свидетельствуют об образовании во всех случаях смешаннослойных перемежающихся структур, включающих спиртовую (более характерна для глин, обработанных спиртами с $n = 1$ и $n = 2$) и алкоголятную фазы (превалирует с увеличением числа $-\text{CF}_2-$ групп в молекуле спирта). Так, для 1Н,1Н,3Н-перфторпропан-1-ола более характерно образование парафиновых (преимущественно) и псевдотримолекулярных слоев, в то время как для 1Н,1Н,9Н-перфторнонан-1-ола типичны перемежающиеся бислой (превалирует) и монослой с параллельной ориентацией $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ фрагментов относительно плоскости алюмосиликатных пластин.

Таким образом, по способности к дезинтеграции частиц в полимерной матрице (поликапроамид, полиэтилентерефталат, полиуретаны) модифицирующие добавки на основе полифторированных спиртов и ММТ могут быть расположены в ряд:

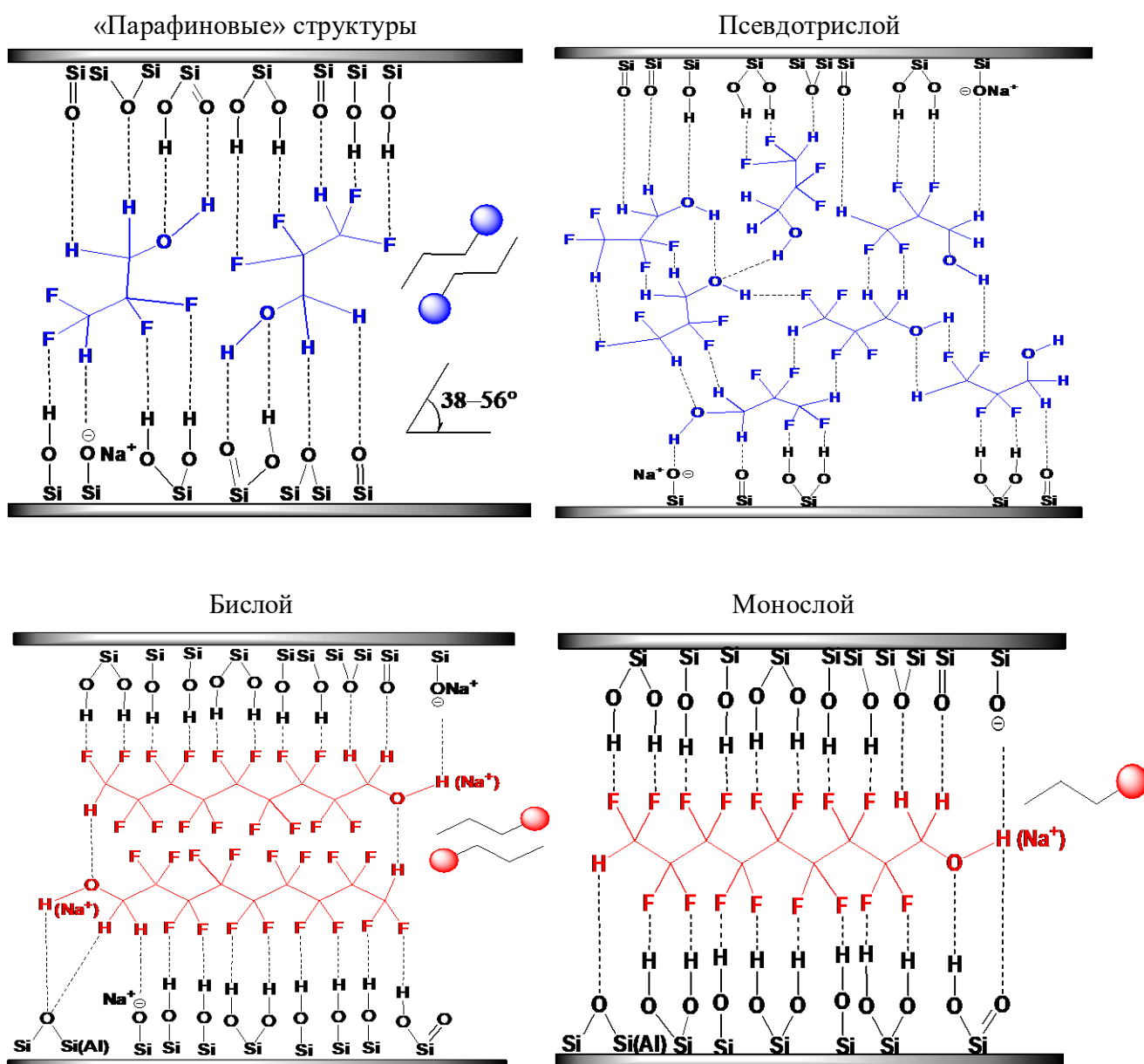
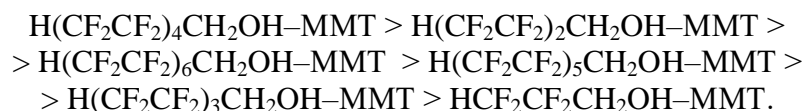


Рисунок 8 – Визуализация структуры адсорбционных слоев, образующихся при иммобилизации полифторированных спиртов на монтмориллоните (70 °С): верхний ряд – структуры, образованные 1Н,1Н,3Н-тригидроперфторпропан-1-олом, нижний ряд – структуры, образованные 1Н,1Н,9Н-тригидроперфторнонан-1-олом. Содержание введенного спирта в глину составляло 10 % масс.

Указанная закономерность справедлива не только при содержании полифторированных спиртов в глине 9–15 % масс., но и в случае предельных количеств (при 70 °С) спиртов.

Элементный анализ. Совместное использование методов рентгенофлуоресцентного и энергодисперсионного микрорентгеноспектрального анализа позволило установить полиэлементный состав ММТ (таблица 29, рисунок 9). Сера в исходном алюмосиликате присутствует в виде микроскопических рассеянных пластинок гипса (0,03 ат. %), сульфидная сера отсутствует.

Таблица 29 – Количественный рентгенофлуоресцентный анализ монтмориллонита¹

Элемент	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	S(VI)
Содержание, % масс.	3,80	2,25	16,57	53,72	0,13	1,08	1,51	0,69	0,13	3,03	0,55

¹ в пересчете на оксиды.

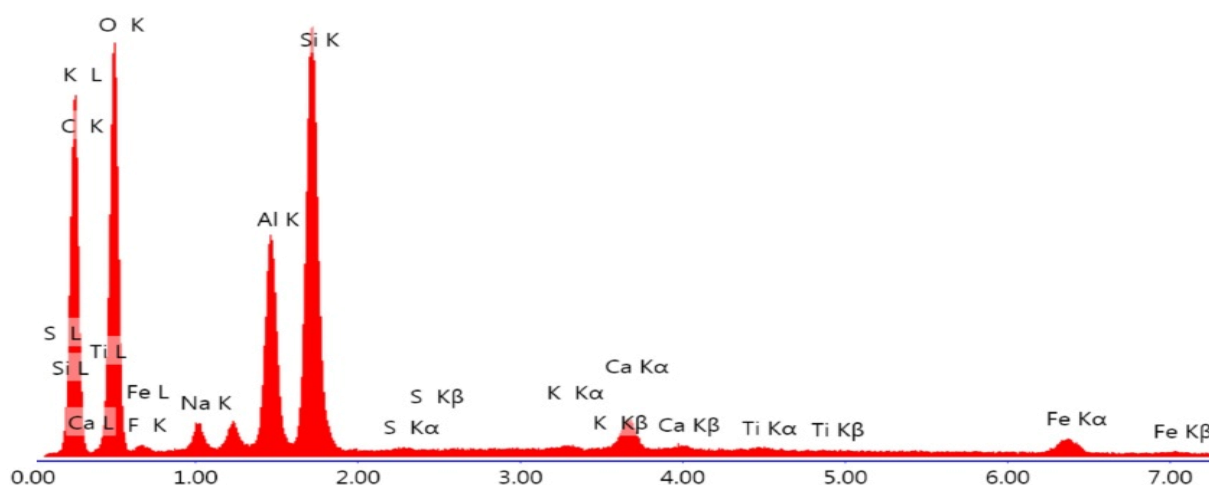


Рисунок 9 – Микрорентгеноспектральный анализ фторорганической глины H(CF₂CF₂)₄CH₂OH(40%)–ММТ. E – энергия связи.

В обзорном фотоэлектронном спектре ММТ с иммобилизованным полифторированным спиртом наряду с пиками, характерными для O, Al, Si и Fe, обнаружены пики C и F (рисунок 10). Пик F1s с энергией связи 688,1 эВ характерен для состояния фтора в ряде полимеров [206], что указывает на нахождение молекул полифторированного спирта в сильно связанном состоянии (как, например, в случае иммобилизации 1H,1H,3H-тригидроперфторпропан-1-ола на графите [173]) обусловленное многоцентровыми протонодонорными и протоноакцепторными взаимодействиями с функциональными группами глины, как было показано ранее на рисунке 8.

При иммобилизации полифторированных спиртов на ММТ глине изменяется характер потерь фотоэлектронов, вызванный изменением структуры на поверхности и в межслоевых пространствах слоистого алюмосиликата. При разложении фотоэлектронных O1s и Al2p спектров, выделенных из обзорного, идентифицируются пики, подтверждающие химическое взаимодействие рассматриваемых спиртов с минеральной основой ММТ с образованием алкоголятов металлов (рисунок 11).

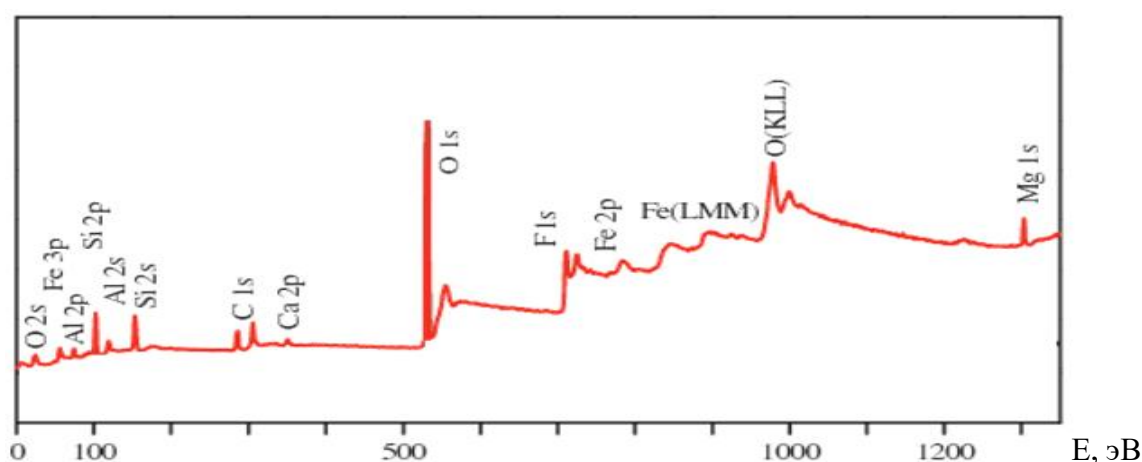


Рисунок 10 – Обзорный рентгеновский фотоэлектронный спектр фторорганоглины $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}(40\%)\text{-MMT}$ (получена при 70°C). Информационная глубина анализа ≈ 1 нм. E – энергия связи.

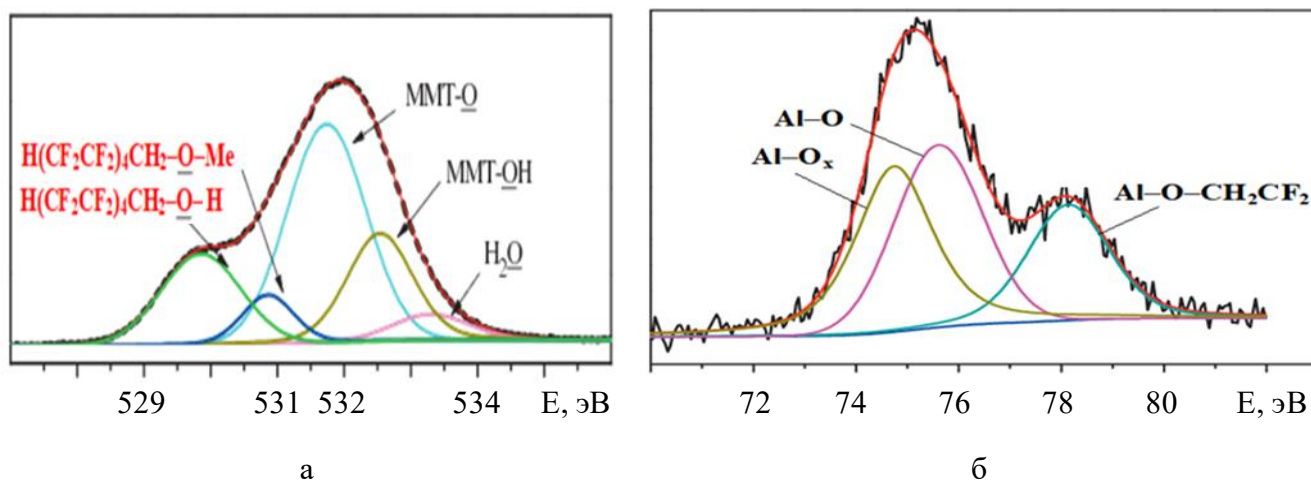
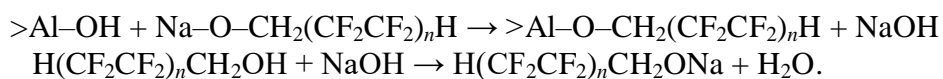


Рисунок 11 – Рентгеновские фотоэлектронные O1s (а) и Al2p (б) спектры образца $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}(40\%)\text{-MMT}$, выделенные из обзорного. E – энергия связи.

Интересной особенностью фотоэлектронного Al2p спектра ММТ является при введении спирта не только перераспределение интенсивности линий и их

ширины, но и преобладание хорошо разрешенного пика, соответствующего связи $>Al-O-CH_2CF_2$, обусловленного химическими взаимодействиями:



Химический анализ образцов ММТ с иммобилизованным полифторированным спиртом, проведенный методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (с учетом данных рентгеноструктурного, рентгенофлуоресцентного и микрорентгеноспектрального анализа), позволил количественно проанализировать состав алкоголятной фазы (при длительном накоплении сигнала, анализ спектров высокого разрешения). Так, для органоглины $H(CF_2CF_2)_4CH_2OH(10\%)-ММТ$, полученной при $70\text{ }^\circ\text{C}$, алкоголятная фаза $[H(CF_2CF_2)_nCH_2O]_yM_x$ представлена следующим составом:

$H(CF_2CF_2)_4CH_2ONa$	23	% об.
$[H(CF_2CF_2)_4CH_2O]_3Al$	7	% об.
$[H(CF_2CF_2)_4CH_2O]_3Fe$	0,8	% об.
Суммарно фторалкоголяты K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} и Ti^{4+}	4,2	% об.
Итого	35	% об.

ИК-Фурье спектроскопия. ИК-Фурье спектр ММТ, приведенный на рисунке 12, хорошо согласуется с данными рентгенофазового анализа по его минеральному составу и содержит характерные полосы поглощения [207, 208]: группа O–H не участвующая в образовании водородной связи (ν 3658 cm^{-1}), адсорбированные молекулы воды (ν 3400 cm^{-1}), группа Si–O–Si (ν 1048 cm^{-1} , δ 478 cm^{-1}) и смешанные полосы поглощения Si–O–Al, Si–O–Fe(III) (437–976 cm^{-1}). Полоса поглощения δ 1684 cm^{-1} является составной и соответствует деформационным колебаниям воды и карбонильной группы кальцита.

Иммобилизация полифторированных спиртов на ММТ глине приводит к изменению ИК-Фурье спектра. Так, идентифицируются новые полосы поглощения, характерные группам C–H (2854–2956 cm^{-1}) и C–F (1166–1098 cm^{-1}).

Повышенная кислотность полифторированных спиртов, связанная с отрицательным *I*-эффектом атомов фтора, приводит к реакции оксидов металлов, составляющих минеральную основу глины, с указанными спиртами, способствуя образованию полифторированных алкоголятов и «закреплению» модификатора как на поверхности минерала, так и в его межслоевых пространствах (как и в случае обработки ММТ фенолами [209]), что было показано в том числе и на примере кальцита [210, 211]. Другим возможным «удерживающим» фактором является формирование сетки водородных связей между атомами фтора и водорода групп $\sim\text{Si}(\text{Al})\text{-OH}$, которыми изобилует поверхность слоистого алюмосиликата [198–208, 212–217].

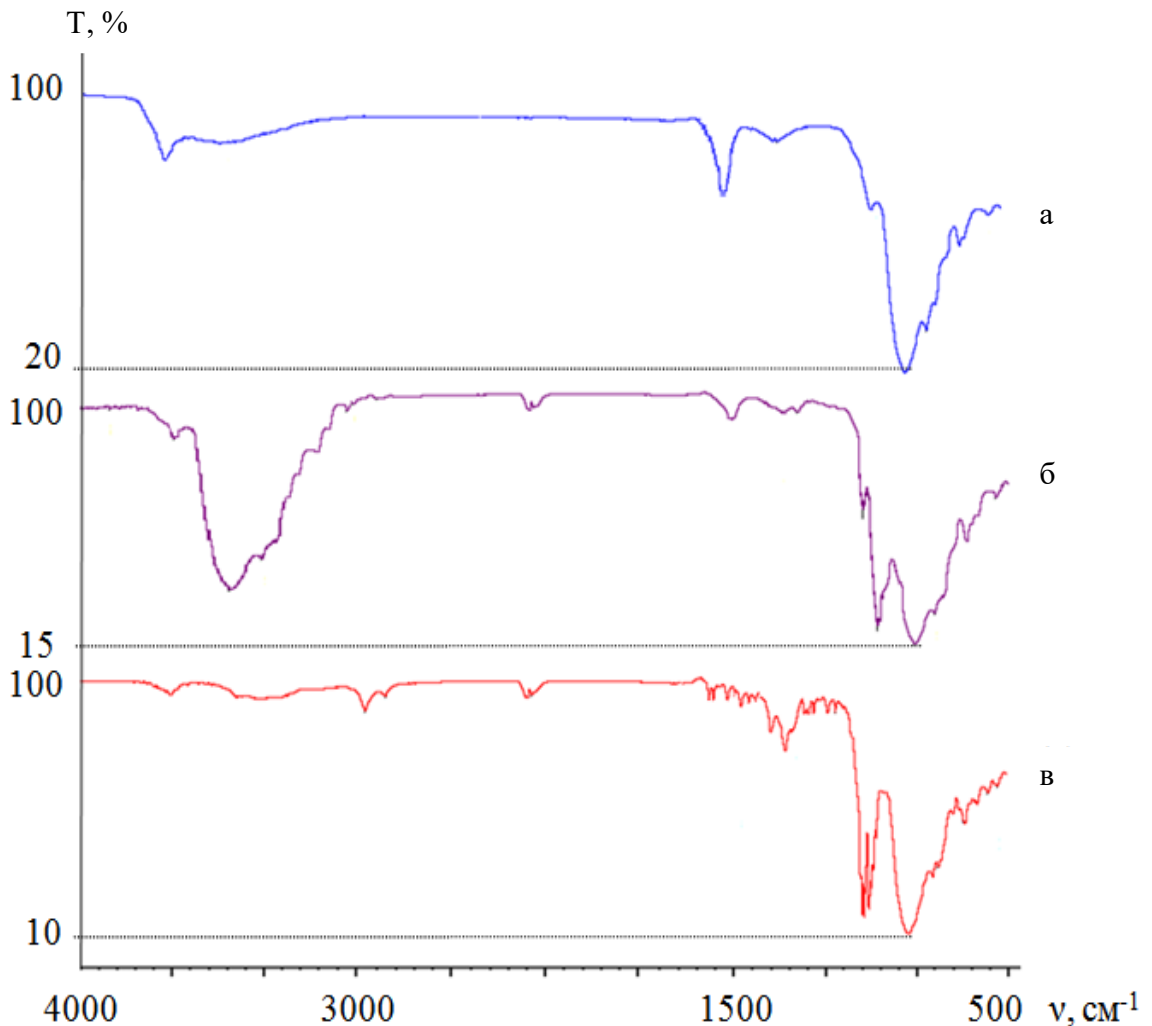


Рисунок 12 – ИК-Фурье спектры: а – образца исходного монтмориллонита, б – монтмориллонита, модифицированного 1H,1H,9H-тригидроперфторнонан-1-олом (получен при 25 °С), в – монтмориллонита, модифицированного 1H,1H,9H-тригидроперфторнонан-1-олом (получен при 70 °С). Т – пропускание, ν – волновое число.

Для сравнения на рисунке 12 б и в приведены ИК-Фурье спектры органоглин с одинаковым содержанием спирта, но полученные при различных температурах. Важно отметить, что в обоих случаях полифторированный спирт не десорбируется с поверхности минерала, что указывает на формирование прочных органоинеральных комплексов.

Как видно, ИК-Фурье спектр органоглины (25 °С) характеризуется наличием интенсивных полос поглощения гидроксильной группы используемого модификатора в области 3688–3026 см⁻¹. Напротив, в спектре органоглины (70 °С) данные полосы практически не идентифицируются, а имеет место существенное ослабление интенсивности колебаний воды (гидрофобизирующий эффект подтверждается данными рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (анализ по линии ~533,5 эВ в спектре O1s [218–222]), согласно которым в исходном ММТ массовая доля влаги составляет ~10–12 %, в образце Н(CF₂CF₂)₄СН₂ОН(40%)–ММТ не превышает 3–3,5 %), указывающее на интеркаляцию молекул модификатора во внутрислоевые пространства с последующим уменьшением толщины гидратных оболочек обменных катионов Na⁺(H₂O)_n, которые хотя и входят в состав минерала, однако участия в построении кристаллической решетки не принимают [216], а только лишь компенсируют излишний отрицательный заряд, возникающий вследствие изоморфных замещений (в октаэдрическом слое: Al³⁺ → Mg²⁺, Fe³⁺; в тетраэдрической решетке: Si⁴⁺ → Al³⁺ [200]).

Получение гидрофобных органоглин позволяет значительно расширить сферу их возможного использования, поскольку для многих случаев конструкционного материаловедения серьезным препятствием для использования является гидрофильность ММТ глин.

Термический анализ. Проведенный синхронный термический анализ (с масс-спектральным анализом выделяющихся газов) свидетельствует о различной, в зависимости от химического строения полифторированного спирта, устойчивости полученных фторированных гидрофобных органоинеральных структур (таблица 30, рисунок 13).

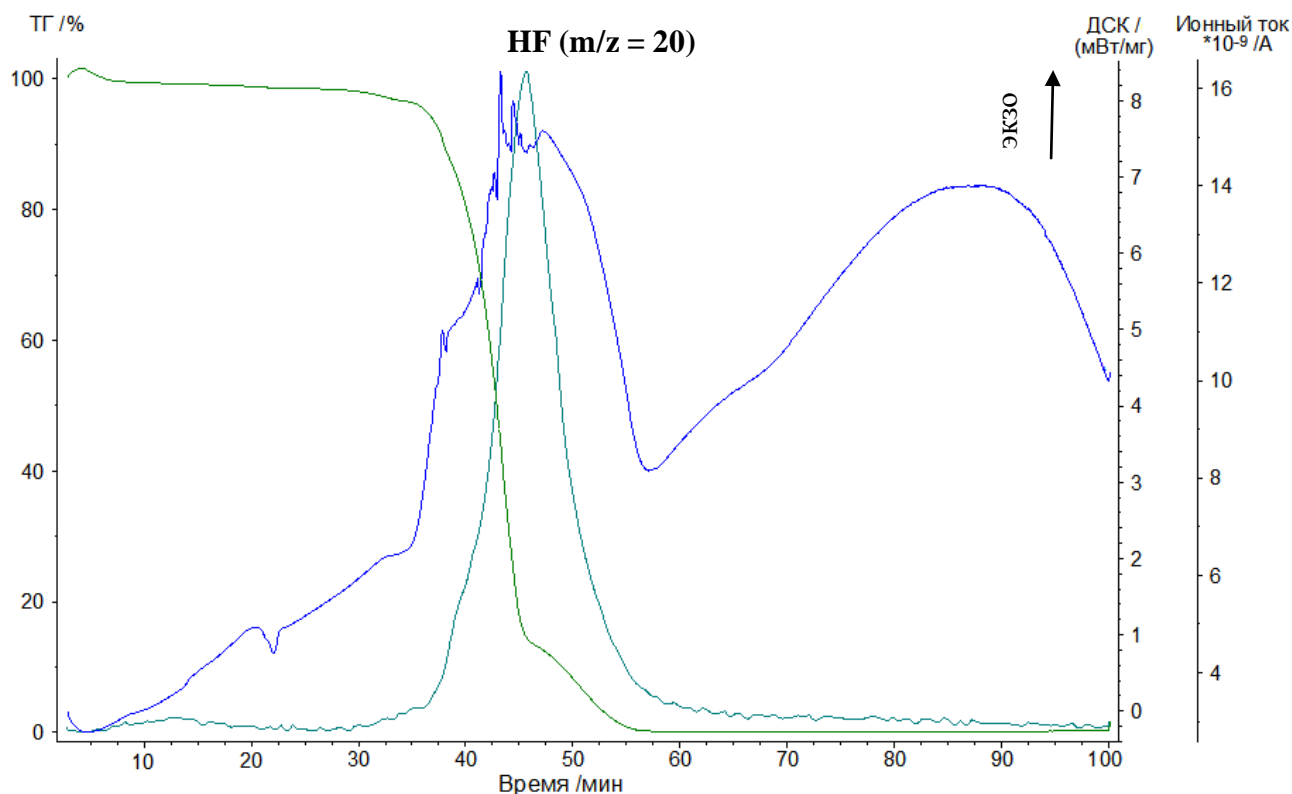


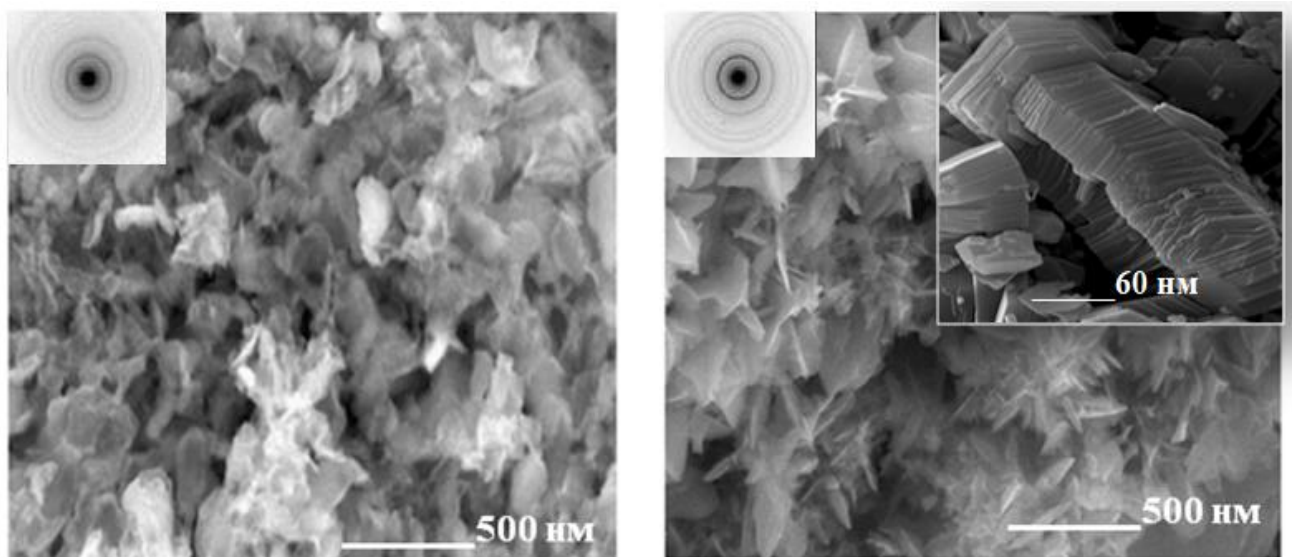
Рисунок 13 – Кривые ТГ, ДСК и динамика выделения HF при термостатировании (350 °С, среда – воздух) образца $N(CF_2CF_2)_4CH_2OH(40\%)$ –ММТ (получен при 70 °С).

Таким образом, модификация ММТ полифторированными спиртами обеспечивает получение термически устойчивых гидрофобных органоглин и открывает возможность непосредственного введения иммобилизованных форм фторспиртов в расплав полимера.

Электронная микроскопия. Исходный ММТ представляет собой тонкоизмельченный порошок серо-бурого цвета, склонный к агрегированию частиц. Модифицирование глины полифторированными спиртами приводит к изменению морфологии алюмосиликатных пластинок (повышается степень структурного совершенства поверхности), которое вызвано совокупностью физико-химических процессов, происходящих как на поверхности минерала, так и во внутрислоевых пространствах (рисунок 14).

Кроме того, обработка полифторированным спиртом не приводит к «склеиванию» частиц глины, что обусловлено химическим строением модификатора, который сочетает в себе олеофильную и олеофобную часть, и способен, в силу своей дифильности, оказывать поверхностно-активное действие.

Электронно-микроскопический анализ позволил установить следующий фракционный состав (распределение частиц по размерам) композиции на основе полифторированных спиртов и ММТ, %: менее 50 нм – 2, 50–100 нм – 8, менее 1 мкм – 80, менее 10 мкм – 10.



а

б

Рисунок 14 – Микрофотографии (метод сканирующей электронной микроскопии) исходного монтмориллонита (а) и фторорганоглины $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}(40\%)\text{-ММТ}$ (б). Во вставке рисунка (б) микрофотография, полученная методом просвечивающей электронной микроскопии.

Таким образом, по совокупности данных инструментальных методов исследования установлено, что химическое строение полифторированного спирта определяет его способность для интеркалирования в межслоевое пространство ММТ. С увеличением числа групп $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ в молекуле спирта его интеркаляционная способность закономерно снижается в 2,5 раза, что связано со стерическими затруднениями для миграции в глубинные слои, образованием полифторированных алкоголятов, а также «закреплением» на поверхности и в галереях глины за счет формирующейся сетки водородных связей между атомами фтора и атомами водорода групп $\sim\text{Si}(\text{Al})-\text{OH}$, которыми изобилуют пластины слоистого алюмосиликата.

3 Химические и физико-химические процессы, происходящие при введении композиций на основе полифторированных спиртов и монтмориллонита в гетероцепные полимеры на стадии их получения или переработки

Изучение распределения модифицирующей добавки в полимерной матрице имеет большое значение, так как формируемая надмолекулярная структура полимерной матрицы и свойства получаемых композиционных материалов зависят от степени диспергирования частиц органоглины и соответствующего образования интеркаляционных и эксфолиационных морфологий путем проникновения макромолекул матричного полимера во внутрислоевые пространства ММТ (рисунок 3, п. 1.5) [152–155, 158–161, 164, 203]. Указанные выше морфологии диагностируются с помощью электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа по исчезновению (дезинтеграция частиц глины, эксфолиированные структуры) или смещению (интеркалированные структуры) в область малых углов дифракции базального рефлекса d_{001} (нм), по которому можно оценить межплоскостное расстояние между алюмосиликатными пластинами ММТ [88].

В работах [88, 164, 155, 203] рассматриваются возможные движущие силы процессов интеркаляции и эксфолиации. Так, движущими силами интеркаляции является процесс диффузии, обусловленный разностью концентрации макромолекул в матрице и внутри структуры глины, а также выигрыш свободной энергии системы за счет выравнивания состава. При этом может существовать несколько конформационных состояний макромолекул (во внутрислоевых пространствах глины, на поверхности твердых частиц и вдали от них).

По мере проникновения макромолекул матричного полимера в межслоевые пространства они расширяются до пределов (ограниченных координационной способностью кристаллической структуры ММТ) и при превышении этих пределов происходит дезинтеграция (эксфолиация) частиц слоистой глины на элементарные пластины (наночастицы), обладающие огромной поверхностной

энергией. В реальном наполненном полимере (метод полимеризационного наполнения, смешение в расплаве) одновременно могут присутствовать как микрокомпозиционные морфологии (частицы глины сохраняют исходные размеры), так интеркаляционные и эксфолиационные структуры [88, 161].

3.1 Модификация гетероцепных полимеров на стадии их получения композициями на основе полифторированных спиртов и монтмориллонита

3.1.1 Полимеризация полиметиленаполифениленизоцианата с нуклеофильными реагентами, содержащими «активный» атом водорода, в присутствии композиций на основе полифторированных спиртов и монтмориллонита

В настоящее время практический интерес для создания монолитных спортивных, гидроизоляционных и кровельных покрытий представляют реакционноспособные олигомеры, использование которых исключает многие технологические сложности синтеза и переработки высокомолекулярных соединений [150, 240–255, 285, 302, 367–372]. Для создания эластичных материалов широко применяются композиции на основе полиуретанов и полисульфидных олигомеров [150, 400]. Как правило, практическое применение нашли высоконаполненные (40–120 % масс. и более) композиции, содержащие технический углерод, мел, диоксид титана, а также слоистые наполнители тальк, графит, сапонит, вермикулит, каолин и ММТ, которые не совместимы с полиуретановой матрицей [150, 367–372].

Особенности свойств указанных гетероцепных полимеров определили широкое применение композиционных материалов на их основе в авиа-, машино- и судостроении, электротехнической и строительной индустрии [150, 398–402]. Вместе с тем, актуальным представляется применение полиуретановых композиций для получения покрытий антикоррозионного, кровельного, гидроизоляционного и спортивного назначения. В тоже время, к существенным

недостаткам полиуретановых материалов следует отнести недостаточную термо-, свето-, озono-, износо- и биостойкость, гидролитическую устойчивость, атмосферостойкость и горючесть.

Полимерные композиционные и нанокоспозиционные материалы на основе полиуретанов, различных аллотропных модификаций углерода, а также ММТ глин с иммобилизованными элементоорганическими соединениями демонстрируют повышенную термическую устойчивость, улучшенные физико-механические свойства и огнестойкость [11, 88]. N, P, Si, B-органические соединения в составе органоглины оказывают наиболее выраженное влияние на свойства получаемых полимерных материалов [11].

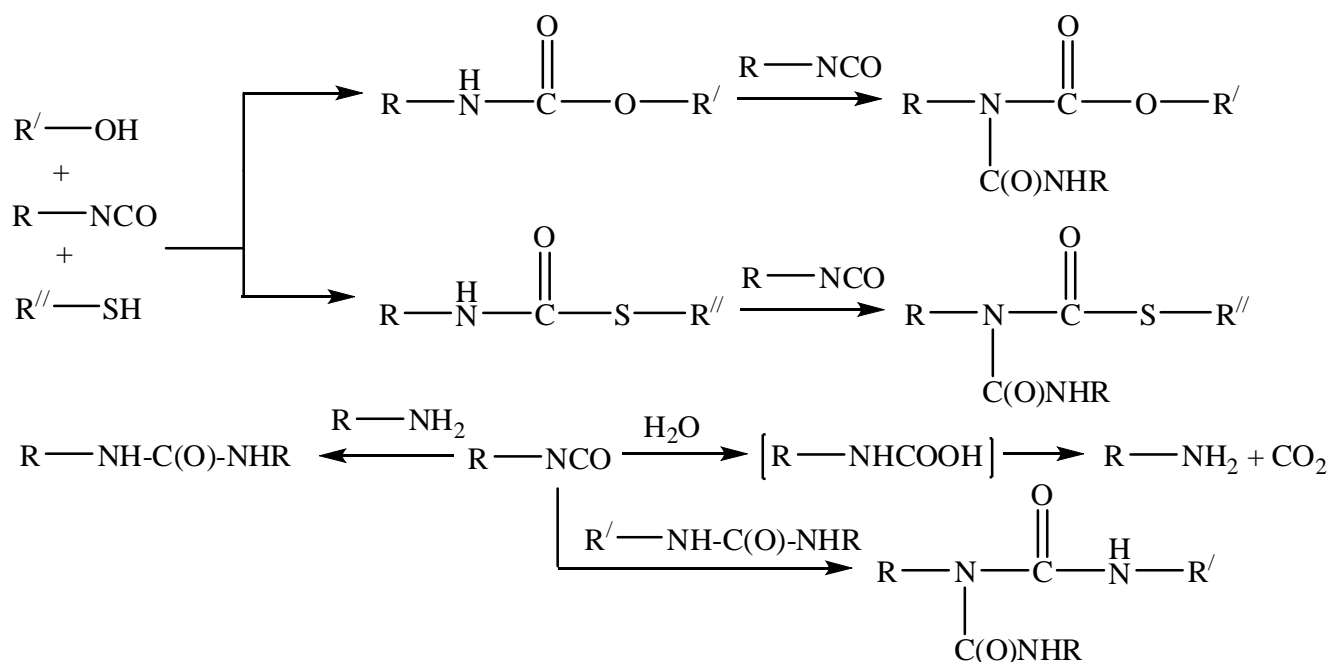
Из анализа литературных источников известно (глава 1), что введение в полиуретановые макромолекулярные системы поли- и перфторированных фрагментов способствует гидрофобизации получаемых материалов, сообщает им повышенную агрессивностойкость и атмосферостойкость. Классическим примером является получение термостойких полиуретанов из фторированных изоцианатов и многоатомных спиртов.

Введение полифторированных спиртов и минеральных наполнителей в полиуретановые материалы на основе олигомерных композиций приводит к реорганизации надмолекулярной структуры и возрастанию защитных свойств [403, 404]. Полифторированные спирты и перфторированные карбоновые кислоты оказывают существенное влияние на адгезионное взаимодействие фторсодержащих лакокрасочных покрытий с металлической подложкой [405].

3.1.1.1 Структурообразование в полиуретановых композициях

Физико-химические свойства полиуретанов определяются наличием в полимерных цепях различных типов химических связей и функциональных групп [11, 24, 406–409]. В основе классического способа получения полиуретанов лежат реакции взаимодействия $\sim\text{N}=\text{C}=\text{O}$ групп ди- или полиизоцианатов с OH-группами

ди- или полиолов, описанные в обзорных работах Дж. Х. Саундерса и К. К. Фриша, Энтелиса С. Г., Нестерова О. В. с сотр. [406, 409]:



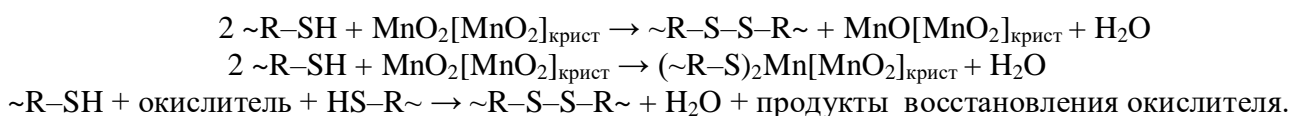
Синтез неизоцианатных полиуретанов возможен поликонденсацией дихлоругольных эфиров с диаминами, а также получением из аминов и циклокарбонатов [308]. Современное состояние и основные проблемы «зеленой химии» полиуретанов, основанной на реакциях циклокарбонатов (включая циклокарбонатсодержащие олигомеры) с аминами, рассмотрено Тигером Р. П. с соавторами [410–412].

Изоцианатные группы могут вовлекаться в реакции миграционной и гомополимеризации, реагировать друг с другом с образованием димеров и тримеров [308, 362, 363, 366, 406, 414]. При гомополимеризации изоцианатов возможно образование макромолекулярной цепочки, имеющей структуру N-замещенного полиамида, и полиацетальной структуры.

Использование реакционноспособных ароматических изоцианатов, с одной стороны, открывает возможность холодного отверждения олигомерных композиций на основе олигодиолов и олиготиолов при получении полиуретановых материалов, а с другой стороны, обуславливает протекание реакций образования аллофанатов, биуретов, циклотримеризации $\sim\text{N}=\text{C}=\text{O}$ групп, приводящих к разветвлению и сшивке цепей.

Работами казанских исследователей под руководством чл.-корр. РАН Кирпичникова П.А. были заложены научные основы создания полисульфидных и уретановых эластомеров [398–402]. Разработанные материалы сочетали достоинства полиуретановых эластомеров и композитов на основе полисульфидных олигомеров [150, 400].

При изоцианатном отверждении системы, включающей олигодиендиол и олиготиол, помимо указанных на приведенной выше схеме превращений, в присутствии вулканизирующего агента происходит ряд процессов, связанных с вулканизацией полисульфидного олигомера. В основе процесса отверждения тиоколов лежит реакция взаимодействия концевых сульфгидрильных групп с различными неорганическими и органическими окислителями, приводящая к удлинению макромолекул и их сшиванию за счет окисления групп $\sim\text{SH}$ в разветвлениях цепей (большинство выпускаемых промышленностью полисульфидных олигомеров являются трехфункциональными) [401, 402]:



В большинстве случаев такая реакция протекает с выделением теплоты, что обеспечивает достаточную скорость окисления функциональных групп олигомера при комнатной температуре. Диоксид марганца является более «мягким» окислителем, чем, например, оксида цинка и другие оксиды металлов, и способствует получению материалов с улучшенными защитными свойствами.

Кинетика отверждения полиуретановых и политуоуретановых композиций зависит от многих факторов, основные из которых: химическое строение олигодиола и олиготиола, их соотношение и совместимость, тип и количество катализатора, модификатора и наполнителя [398, 400]. Исследования фазового состояния в системе олигобутадиендиол / жидкий тиокол с помощью интерференционного диффузометра в широком интервале температур (80–140 °С) выявили ограниченную совместимость веществ [150].

При структурообразовании композиций наблюдается значительное увеличение вязкости реакционной массы при измерении в изотермических условиях. Для всех зависимостей вязкости композиции от времени отверждения характерно наличие начального участка (индукционного периода), различной продолжительностью, в пределах которого вязкость изменяется незначительно, а затем интенсивно возрастает по закону близкому к экспоненциальному (рисунок 15, таблица 31).

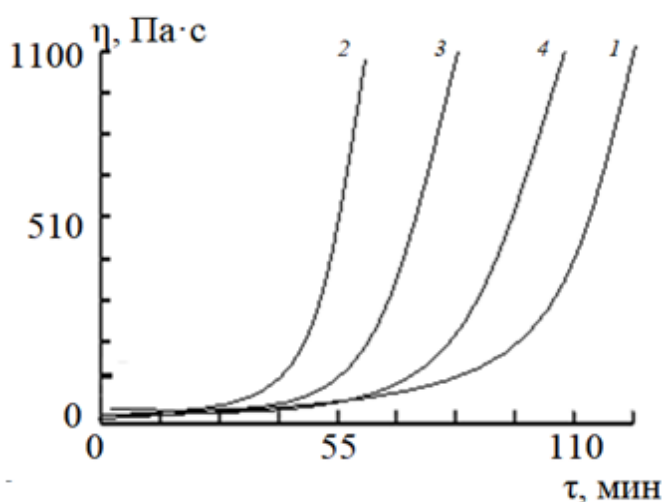


Рисунок 15 – Влияние химического строения олигодиендиола на изменение вязкости в процессе отверждения полиуретановых композиций на основе тиокола марки П, содержащих 6 % масс. $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}(10\%)$ –ММТ (органоглина получена при 70 °С): 1 – ПДИ–1К, 2 – Krasol–LBH–P–2000, 3 – Krasol–LBH–3000, 4 – СКДП–Н. η – вязкость, τ – время отверждения. Температура отверждения 25 °С. Удлинитель цепи – глицерин, катализатор – ди-*n*-бутилдилаурат олова.

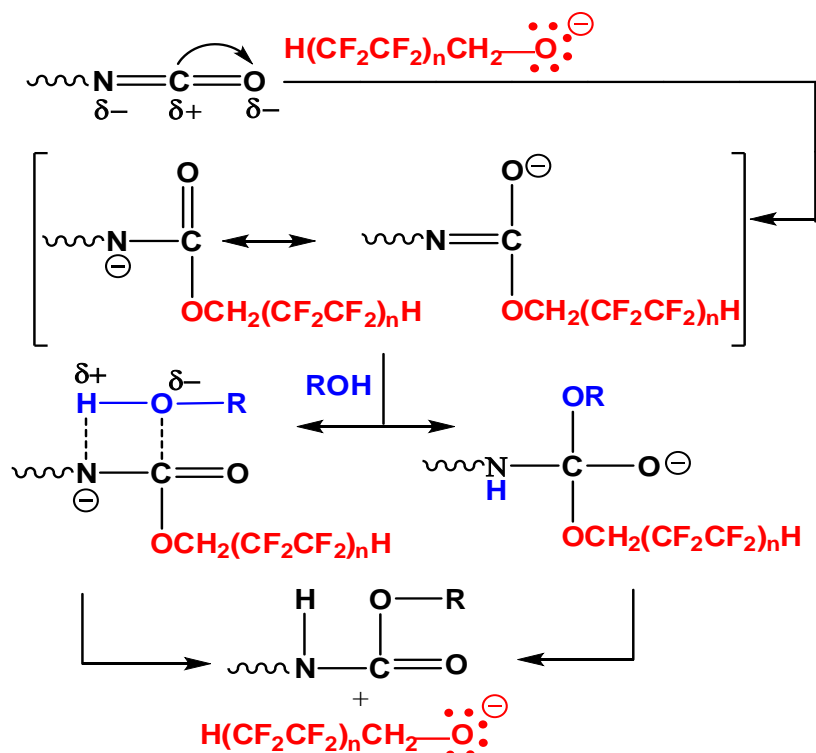
Таблица 31 – Значения констант скоростей K_η нарастания вязкости реакционной массы (скорость сдвига $\gamma = 1 \text{ с}^{-1}$) при образовании полидиенуретановых (на основе олигодиендиола ПДИ–1К) и полиуретановых (на основе олигодиендиола Krasol–LBH–3000 и тиокола марки П) композиций, содержащих 6 % масс. $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$ –ММТ (органоглины получены 70 °С)¹

Степень теломеризации полифторированного спирта	Соотношение спиртовой / алголятной фаз, % об.	Полидиенуретановые композиции		Полиуретановые композиции	
		K_η (25 °С)			
		$K_{\eta 1} \cdot 10^{-2}, \text{ мин}^{-1}$	$K_{\eta 2} \cdot 10^{-2}, \text{ мин}^{-1}$	$K_{\eta 1} \cdot 10^{-2}, \text{ мин}^{-1}$	$K_{\eta 2} \cdot 10^{-2}, \text{ мин}^{-1}$
–	–	0,11	2,47	0,15	2,50
$n = 1$ ¹	82/18	0,95	3,20	1,00	3,60
$n = 4$ ²	65/35	2,12	7,72	1,84	7,04
$n = 4$ [200 °С]	0/100	2,90	9,10	2,35	8,18
$n = 5$ ³	52/48	2,42	8,35	1,97	7,54
$n = 6$ ⁴	45/55	2,55	8,60	2,10	8,00
– (ММТ) ⁵	–	0,22	3,17	0,17	2,96

¹ $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}(14,8\%)$ –ММТ; ² $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}(40\%)$ –ММТ; ³ $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{OH}(44\%)$ –ММТ; ⁴ $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{OH}(61,5\%)$ –ММТ; ⁵ ММТ (без полифторированного спирта). Константы скорости рассчитаны для двух участков анаморфоз реокинетических кривых, полученных путем логарифмирования по оси значений вязкости для зависимости вязкости от времени отверждения.

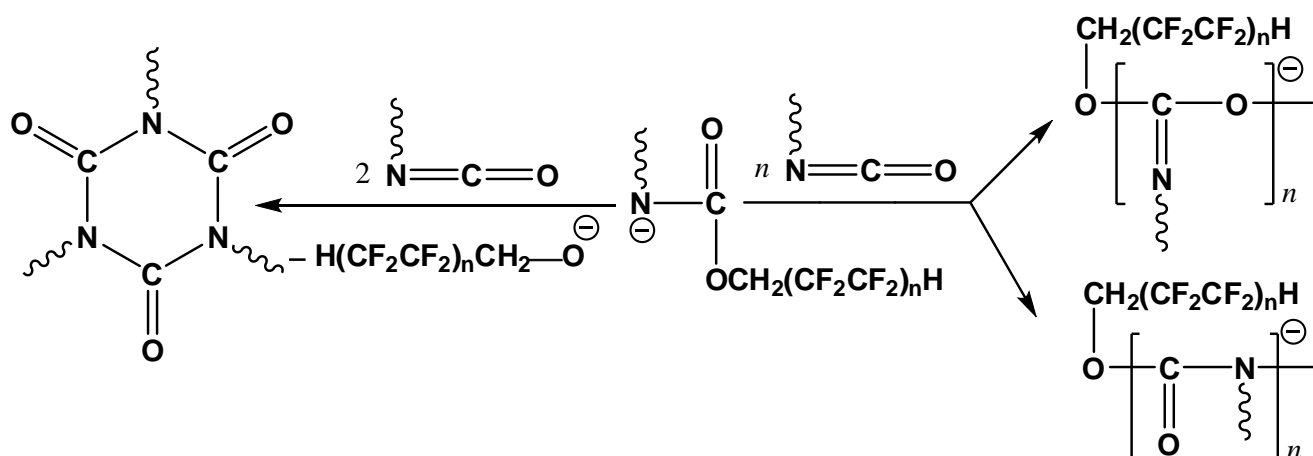
При анализе влияния химического строения олигодиендиолов на процесс отверждения наполненных композиций выявлено, что скорость нарастания вязкости композиций на основе олигодиендиолов с первичными гидроксильными группами значительно выше, чем со вторичными. Несколько выпадают из общей закономерности композиции на основе СКДП–Н, что связано с наличием в данном олигодиендиоле значительного количества моно- и бесфункциональных молекул [246]. В целом, полученные данные хорошо согласуются с известными сведениями по кинетике взаимодействия спиртов и изоцианатов [407–409].

Особое внимание заслуживает сравнение констант скоростей нарастания вязкости реакционной массы в случае введения модифицирующей добавки на основе 1Н,1Н,9Н-тригидроперфторнонан-1-ола и ММТ, полученной при различных температурах, и, следовательно, имеющей различное соотношение спиртовой и алкоглятной фаз. Возрастание констант скоростей $K_{\eta 1}$ и $K_{\eta 2}$, в случае применения фторорганоглины, имеющей до 100 % об. алкоглятной фазы, обусловлено каталитическим влиянием алкоглятов металлов на процесс уретанообразования через, протекающий через стадию образования *N*- и *O*-анионов:



По данным проведенного квантово-химического исследования (*ab initio*, расчет для конденсированного состояния), энергетический барьер образования N- и O-анионов с участием полиметилениполифениленизоцианата и $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{O}^-$ (в составе фторорганоглины) составляет соответственно 41 ккал/моль и 34 ккал/моль. Формирование многоцентровых протонодонорных и протоноакцепторных взаимодействий, включающих $\sim\text{N}^- \cdots \text{HCF}_2$ и $\sim\text{C}=\text{O}^- \cdots \text{HCF}_2$, способствует стабилизации структуры N- и O-анионов.

Дальнейшие превращения N-аниона могут сопровождаться образованием O-полиизоцианатов, N-полиизоцианатов и полиизоциануратов:

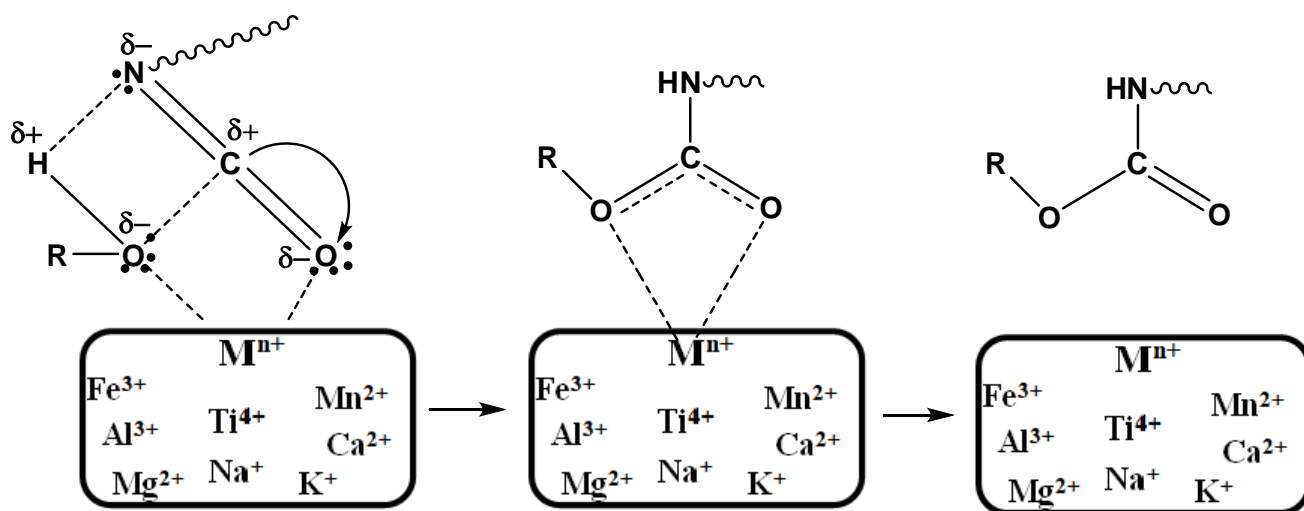


Сопоставительный анализ ИК-Фурье спектров НПВО полиуретановых пленок толщиной не более 100 мкм свидетельствует о том, что введение 6 % масс. модифицирующей добавки на основе 1Н,1Н,9Н-тригидроперфторнанон-1-ола и ММТ, полученной при 200 °С, приводит к слабому увеличению интенсивности характеристических полос поглощения в области 1414 (1410) см^{-1} , 1706 (1710) см^{-1} и 755 (753) см^{-1} , относящихся к изоциануратному циклу [308]. Колебания групп $\text{C}=\text{N}$, входящих в состав O-полиизоцианатов, в интервале волновых чисел 1640–1690 (1641–1695) см^{-1} практически не обнаруживаются. В скобках показаны данные, полученные методом ИК-Фурье спектроскопии МНПВО.

Химическое строение анионов $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{O}^-$, обусловленное наличием атомов фтора, обладающих $-I$ -эффектом, приводит к тому, что фторированные алкоголяты уступают по силе таким нуклеофилам, как полиоксиэтиленгликоляты

калия, которые оказывают существенное влияние на полимеризацию ароматических изоцианатов с образованием изоциануратов, показанное в исследованиях Давлетбаевой И. М., Гумерова А. М. с сотрудниками [415, 416].

Каталитическое влияние на процесс уретанообразования солей и алкоголятов металлов, а также ионов, входящих в минеральный состав некоторых минералов (включая образование координационных комплексов изоцианатных групп с металлами), обсуждается в работах [308, 362, 363, 366, 406]. Специфика полиэлементного состава исходного ММТ и его композиций с полифторированными спиртами (включая образование фторсодержащих алкоголятов металлов (п. 2.2)), обеспечивает возможность образования донорно-акцепторных комплексов в системе «изоцианат – спирт – органоглина» за счет неподеленных электронных пар кислорода и вакантных орбиталей ионов металлов [152–155]:



Образование таких комплексов, по данным квантово-химического исследования (*ab initio*, расчет для конденсированного состояния), обеспечивает изменение главным образом свойств НО-группы:

– наблюдается изменение дипольного момента взаимодействующих частиц с 5,34 D с участием исходного ММТ до 8,20 D для системы, включающей $N(CF_2CF_2)_4CH_2OH(10\%)-ММТ$ (соотношение спиртовой и алкогольтной фаз составляло 65 / 35 % об.), а также уменьшение заряда на атоме азота изоцианатной группы полиметилениполифенилизоцианата с $-0,270$ до $-0,390$. При этом

положительный заряд на атоме кислорода гидроксильной группы олигодиола Krasol-LBH-3000 увеличивается с 0,235 до 0,288;

– происходит удлинение связи Н–О (длина связи Н–О олигодиола увеличивается с 0,958 Å в присутствии ММТ до 2,220 Å в присутствии указанной фторсодержащей органоглины). Такое увеличение расстояния между атомами свидетельствует о разрыве связи и переходе протона к атому азота с образованием уретановой группы.

Дальнейшие реокинетические исследования позволили установить, что введение избытка полиметилениполифениленизоцианата приводит к замедлению нарастания вязкости отверждаемых композиций (эффект разбавления композиции), что согласуется с результатами исследований структурообразования композиционных полиуретановых эластомеров на основе олигодиендиолов и полисульфидных олигомеров [150] (таблица 32). Образцы, полученные при соотношении $[NCO:(OH+SH)] < 0,75$ представляют собой гелеобразные продукты (полностью структурированного полимера не образуется). Наибольшая степень превращения и эффективность зацеплений реализуется при соотношении реагирующих групп равном $[NCO:(OH+SH)] = 1$.

Таблица 32 – Влияние соотношения $[NCO:(OH+SH)]$ на время гелеобразования при структурообразовании композиционных полиуретановых эластомеров (на основе олигодиендиола Krasol-LBH-3000 и тиокола марки II), содержащих 6 % масс. $H(CF_2CF_2)_4CH_2OH(40\%)$ –ММТ (органоглина получена 200 °С)

Соотношение $[NCO:(OH+SH)]$	Время гелеобразования, мин	Соотношение $[NCO:(OH+SH)]$	Время гелеобразования, мин
0,5	44	1,5	70
0,75	37	1,75	85
1,0	25	2,0	90
1,25	34	2,25	96

Исследование влияния модифицирующих добавок на параметры пространственной сетки полиуретановых композиций позволило выявить корреляцию между химическим строением композиции на основе полифторированных спиртов, ММТ и соотношением между химическими и физическими узлами в сетке (таблица 33). Использование органоглины на основе

1Н1,Н,9Н-тригидроперфторнонан-1-ола обуславливает образование более плотной сетки с высокой долей взаимопроникающих структур.

Таблица 33 – Параметры пространственной сетки композиционных полииоуретановых эластомеров на основе олигодиендиола Krasol-LBH-3000 и тиокола марки II ($[NCO:(OH+SH)] = 1$), содержащих 6 % масс. модификатора $N(CF_2CF_2)_nCH_2OH(10\%)-MMT$

Степень теломеризации полифторированного спирта	Плотность эффективных связей $\cdot 10^4$, моль/см ³	Плотность химических связей $\cdot 10^4$, моль/см ³	Коэффициент сшивания
– ¹	1,2	0,6	5,0
$n = 1$ ²	4,0	1,7	5,4
$n = 2$ ³	5,8	3,8	7,1
$n = 3$ ⁴	4,4	2,1	5,6
$n = 4$ ⁵	6,0	4,1	7,5
$n = 5$ ⁶	4,8	2,7	6,0
$n = 6$ ⁷	5,1	3,0	6,6
$n = 4$ ⁸	1,4	0,7	5,1
$n = 4$ ⁹	1,6	0,8	5,2
– ¹⁰	1,7	1,9	5,3

¹ исходный полимер; ² $NCF_2CF_2CH_2OH-MMT$; ³ $N(CF_2CF_2)_2CH_2OH-MMT$; ⁴ $N(CF_2CF_2)_3CH_2OH-MMT$; ⁵ $N(CF_2CF_2)_4CH_2OH-MMT$; ⁶ $N(CF_2CF_2)_5CH_2OH-MMT$; ⁷ $N(CF_2CF_2)_6CH_2OH-MMT$; ⁸ 6 % масс. $N(CF_2CF_2)_4CH_2OH$ (без MMT); ⁹ 3 % масс. $N(CF_2CF_2)_4CH_2OH + 3$ % масс. MMT; ¹⁰ 6 % масс. MMT (без полифторированного спирта). Органоглины получены при 70 °С.

При анализе особенностей отверждения полииоуретановых композиций было установлено, что избыток любого из компонентов в начальный момент времени пластифицирует композицию, замедляя процесс отверждения. Оптимальное значение плотности сшивания материалов обеспечивается при содержании олигодиола и олигодиендиола равных 10 и 100 масс. ч. соответственно (рисунок 16).

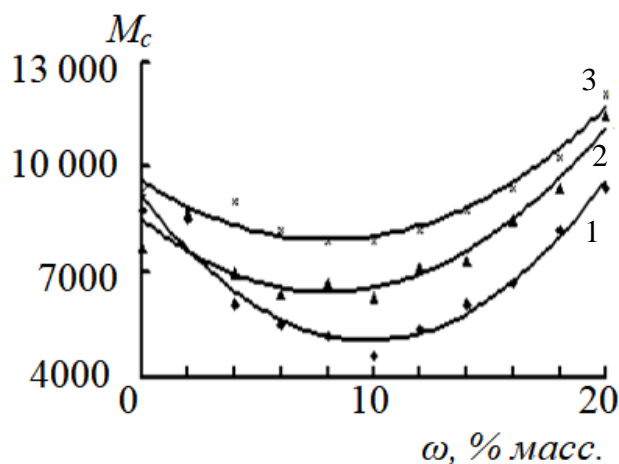


Рисунок 16 – Влияние содержания и химического строения полисульфидного олигомера на молекулярную массу отрезка цепи между узлами сетки M_c полииоуретановых композиций на основе олигодиендиола Krasol-LBH-3000, содержащих 6 % масс. $N(CF_2CF_2)_4CH_2OH(10\%)-MMT$ (органоглина получена при 70 °С):

1 – тиокол марки II,
2 – тиокол марки I,
3 – тиокол марки НВБ-2.
Температура отверждения 25 °С.
Удлинитель цепи – глицерин,
катализатор – ди-*n*-бутилдилаурат олова.

Для процесса структурообразования полидиенуретановых композиций характерны, в целом, те же закономерности, что и для политиоуретановых. Для всех составов при определенном содержании наполнителя (модификатора) наблюдается оптимум значения плотности сшивания (рисунок 17, таблица 34).

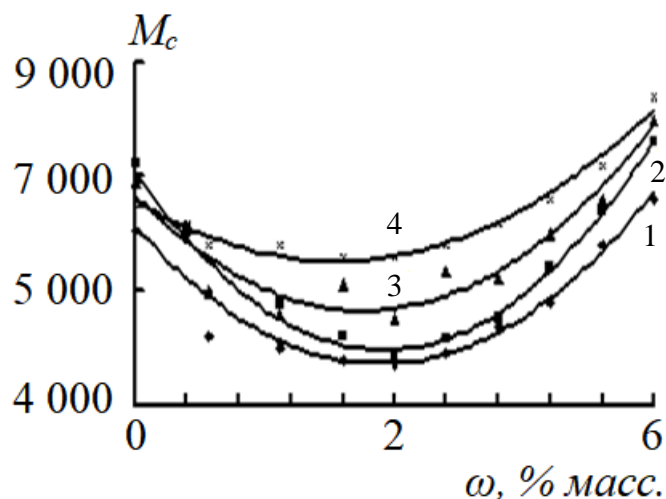


Таблица 34 – Параметры пространственной сетки композиционных полидиенуретановых эластомеров на основе олигодиедиола ПДИ-1К ($[\text{NCO}:\text{OH}] = 1,8$), содержащих 3,5 % масс. модификатора $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}\text{--MMT}$

Степень теломеризации полифторированного спирта	Плотность эффективных связей $\cdot 10^4$, моль/см ³	Плотность химических связей $\cdot 10^4$, моль/см ³	Коэффициент сшивания
– ¹	1,1	0,5	5,3
$n = 1$ ²	2,6	1,8	5,8
$n = 2$ ³	3,1	2,2	5,9
$n = 3$ ⁴	5,0	3,4	5,9
$n = 4$ ⁵	5,2	3,9	6,1
$n = 5$ ⁶	5,6	4,2	6,8
$n = 6$ ⁷	5,8	4,3	7,0
– ⁸	1,5	0,7	5,5
$n = 4$ ⁹	1,4	0,6	5,4

¹ исходный полимер; ² $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}(14,8\%)\text{--MMT}$; ³ $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}(22,3\%)\text{--MMT}$; ⁴ $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{OH}(33,3\%)\text{--MMT}$; ⁵ $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}(40\%)\text{--MMT}$; ⁶ $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{OH}(44\%)\text{--MMT}$; ⁷ $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{OH}(61,5\%)\text{--MMT}$; ⁸ ММТ (без полифторированного спирта); ⁹ 3,5 % масс. $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{OH}$ (без ММТ). Органоглины получены при 70 °С.

Отверждение полидиенуретановых эластомеров при соотношении $[\text{NCO}:\text{OH}] = 1,0\text{--}1,2$ приводит к падению плотности химических связей и коэффициента сшивания до $0,5 \cdot 10^4$ моль/см³ и 3,5 (3,7/3,8) соответственно. Введение 3 % масс. композиций $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}(10\%)\text{--MMT}$ (получены при 70

°С), способствует повышению густоты пространственной сетки – плотность химических связей и коэффициент сшивания возрастают до $2,1 \cdot 10^4$ моль/см³ и 4,3 (4,6/4,7) (в присутствии $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{OH}(10\%)$ –ММТ) и до $3,4 \cdot 10^4$ моль/см³ и 5,7 (5,9/6,0) соответственно. В скобках показаны значения коэффициента сшивания для полидиенуретановых композиций, отвержденных при 40 °С (числитель) и 60 °С (знаменатель).

Методом ИК-Фурье спектроскопии было установлено, что интенсивность поглощения изоцианатных групп полиметилениполифениленизоцианата по мере увеличения продолжительности отверждения композиций уменьшается, что связано с протеканием химических реакций, приводящим к образованию уретановых и тиоуретановых групп. Олигодидолы, содержащие группы ~О–Н, оказываются более реакционноспособными, чем группы ~S–Н олиготиолов, что видно по изменению интенсивности полос поглощения изоцианатной группы, а, следовательно, и ее содержания (рисунок 18).

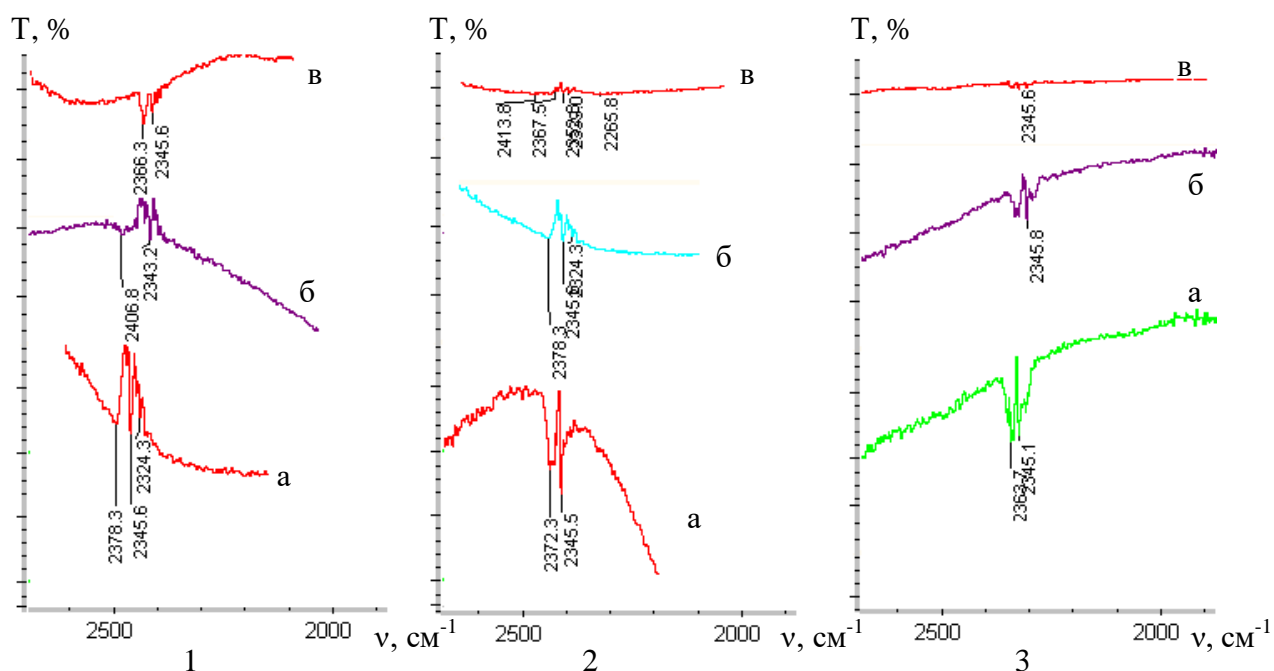


Рисунок 18 – Изменение интенсивности колебаний изоцианатной группы в ИК-Фурье спектрах полидиенуретановых и политиоуретановых композиций при различном их времени отверждения (а – 0 мин, б – 1 сут, б – 8 сут): 1 – полисульфидный олигомер марки II (100 масс. ч.) + полиметилениполифениленизоцианат (24 масс. ч.), 2 – олигодидиол марки Krasol–LBH–3000 (100 масс. ч.) + полиметилениполифениленизоцианат (24 масс. ч.), 3 – полисульфидный олигомер марки II (15 масс. ч.) + олигодидиол марки Krasol–LBH–3000 (100 масс. ч.) + полиметилениполифениленизоцианат (24 масс. ч.). Содержание $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}(40\%)$ –ММТ составляло 6 % масс. Т – пропускание, ν – волновое число.

Введение композиции на основе полифторированных спиртов, иммобилизованных на ММТ (получена при 70 °С), приводит к ослаблению интенсивности колебаний групп $\sim\text{N}=\text{C}=\text{O}$, что хорошо согласуется с результатами, полученными с помощью ротационной вискозиметрии и данными по топологической структуре пространственной сетки полиуретанов, согласно которым присутствие указанного модификатора приводит к возрастанию реокинетических констант скоростей отверждения и плотности сшивания за счет каталитического влияния фторсодержащей органоглины на реакцию уретано- и тиоуретанообразования.

3.1.1.2 Взаимодействие полиметилениполифениленизоцианата с полифторированными спиртами при структурообразовании полиуретановых композиций

Дезинтеграция частиц монтмориллонита с иммобилизованными полифторированными спиртами в полиуретановой матрице. Введением композиции на основе полифторированных спиртов и ММТ на стадии миграционной полимеризации полиметилениполифениленизоцианата с олигодиендиолом (олиготиолом) в условиях катализа ди-*n*-бутилдилауратом олова методом холодного отверждения получены композиционные полидиенуретановые и политиоуретановые эластомеры. При содержании в ММТ до 100 % (по данным рентгеноструктурного анализа) алкоголятной фазы (образец получен при 200 °С), формируемой полифторированным спиртом $n = 4$ путем его взаимодействия с минеральной основой глины, наблюдается отсутствие расслоения ММТ до наноразмерных монослоев (рисунок 19).

При содержании спиртовой фазы в глине до 65 % об. (достигается проведением иммобилизации полифторированного спирта $n = 4$ на ММТ носителе при температуре 70 °С) обеспечивается его наиболее полная дезинтеграция частиц, что выражается в появлении регулярной морфологии типа концентрических колец со все увеличивающимися радиусами на 2D-

дебаграммах, изначально отсутствовавших в исходных полиуретановых эластомерах по причине их аморфности.

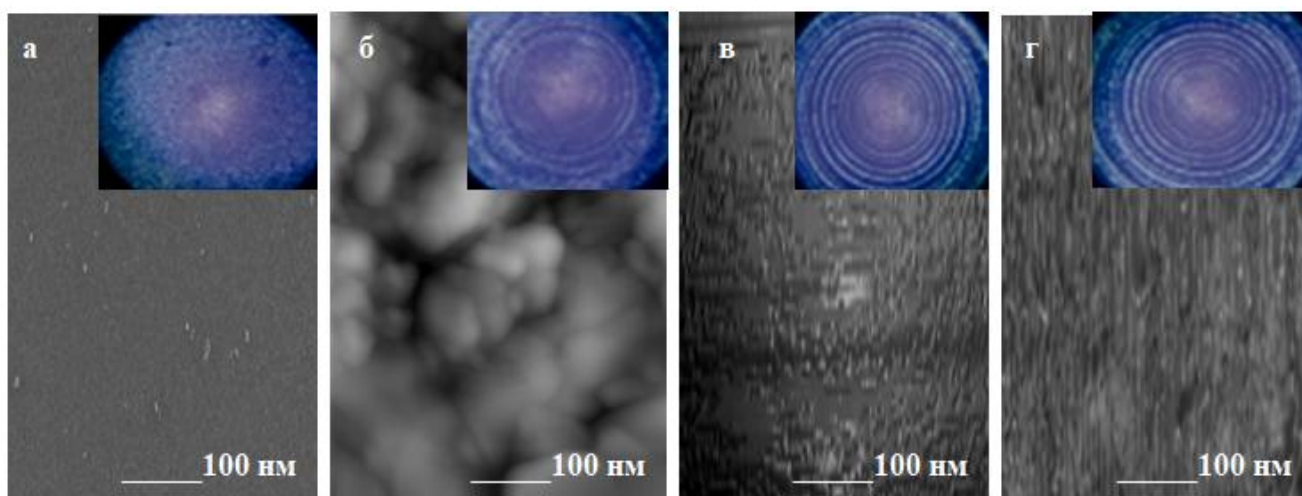


Рисунок 19 – Микрофотографии (атомно-силовая микроскопия) пленок, иллюстрирующие характер распределения в композиционных полидиенуретановых (а–в) и полииуретановых (г) эластомерах 3,5 % масс. добавки $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}(40\%)$ –ММТ, полученной при различных температурах: а – без добавки; б – 200 °С; в, г – 70 °С. Во вставке – рентгеновские 2D-дебаграммы. Эластомеры (а–в) получены на основе полиметилениполифениленизоцианата, олигодиендиола ПДИ–1К и глицерина (разветвитель цепи). Эластомер (г) получен на основе полиметилениполифениленизоцианата, олигодиендиола марки Krasol LBH–3000, тиокола марки П, диоксида марганца (в составе вулканизирующей пасты №9) и глицерина (разветвитель цепи).

Введение полифторированных спиртов в наполненные ММТ полиуретановые эластомеры приводит к фактическому отсутствию регулярной морфологии дифракционных колец, что свидетельствует о содержании большого числа крупных кристаллитов не модифицированной глины (микрокомпозит), которые практически не подверглись интеркалированию макромолекулярными цепями матричного полимера (доля интеркалированных слоев ММТ не превышала 10 %, а межслоевое расстояние увеличилось лишь до 1,5 нм) (рисунок 20).

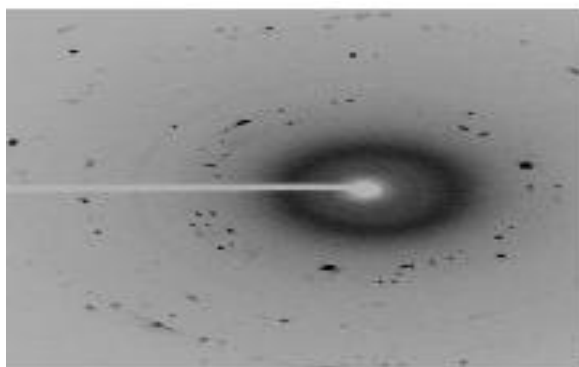
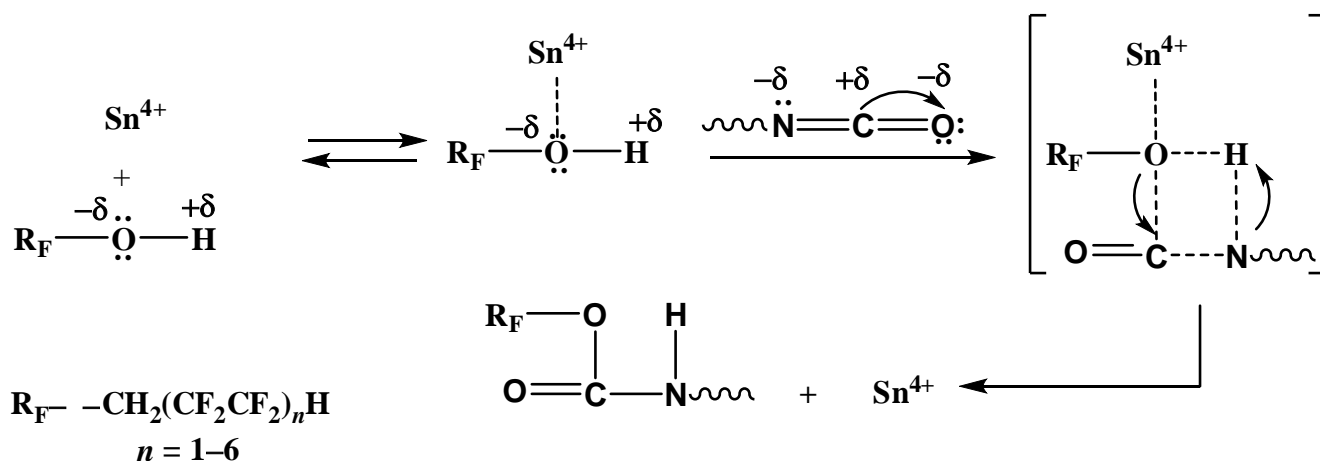


Рисунок 20 – Рентгеновская 2D-дебаграмма полидиенуретанового эластомера на основе олигодиендиола ПДИ–1К, модифицированного 2 % масс. $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{OH}$ и 3,5 % масс. ММТ.

Указанная дифракционная картина представлена отдельными пятнами, что указывает на локальную неоднородность по составу образующихся эластомерных композитов (агрегирование частиц ММТ). Кроме того, совокупность отдельных пятен и редких дуг на двумерной дифракционной картине свидетельствует о нестехиометрическом составе полученной фазы (дискретное интеркалирование).

Высвобождение молекул полифторированных спиртов из межслоевых пространств носителя в процессе дезинтеграции частиц органоглины в полиуретановой матрице. Изоцианаты способны взаимодействовать со многими соединениями, содержащими активный атом водорода [406, 409]. Механизм и кинетика реакций изоцианатов со спиртами, имеющими в своей структуре электроноакцепторные заместители (фторированные диолы и полиолы, нитроспирты), достаточно хорошо исследованы [24, 28, 72, 75, 407, 408]. При этом представляет интерес изучение особенностей каталитических реакций полиметилениполифениленизоцианата с полифторированными спиртами.

Специфика действия ди-*n*-бутилдилаурата олова как катализатора реакции полиметилениполифениленизоцианата с полифторированными спиртами заключается в возможности образования донорно-акцепторных комплексов со спиртом, причем активный промежуточный продукт каталитической реакции изоцианата со спиртами образуется за счет вакантных *5d*-орбиталей олова и неподеленной пары электронов кислорода спирта:



По данным исследования электронно-геометрического строения комплекса «полифторированный спирт – оловоорганический катализатор» (квантово-химический метод PM7) в его формирование вовлечены не только $5d$ -орбитали олова и неподеленная электронная пара кислорода гидроксила, но и связанные водородной связью $C-F \cdots H-C$ фторуглеродные и n -бутильные фрагменты, а также $R_FCH_2O-H \cdots O=C$ (остаток лауриновой кислоты). Комплексообразование ди- n -бутилдилаурата олова с полифторированным спиртом приводит к активации связи $H-O$, увеличению электрофильной активности водорода гидроксильной группы по отношению к $\sim N=C=O$ и возрастанию его подвижности.

Реакция может протекать в один акт с синхронной передачей неподеленной пары электронов от атома азота полиметилениполифениленизоцианата к протону спирта, с одной стороны, и от атома кислорода полифторированного спирта к атому углерода изоцианата. При таком механизме реакции удлинение связи $H-O$ и приближение ее размеров к длине $C=N$ связи в изоцианатной группе ($1,18 \text{ \AA}$) существенно облегчает образование четырехчленного активированного комплекса.

Из таблицы 35 видна следующая закономерность – с увеличением длины перфторалкильной цепочки спирта происходит снижение его степени превращения в реакции с полиметилениполифениленизоцианатом.

Таблица 35 – Влияние химического строения полифторированного спирта на его степень превращения в реакции с полиметилениполифениленизоцианатом (катализ ди- n -бутилдилаурат олова)

Степень теломеризации полифторированного спирта	Степень превращения полифторированного спирта, %		
	Температура синтеза фторированного уретана		
	25 °C	40 °C	60 °C
$n = 1$	45,0	51,3	57,0
$n = 2$	36,7	45,8	47,2
$n = 3$	29,5	36,5	37,9
$n = 4$	21,2	29,7	33,5
$n = 5$	15,9	24,8	26,1
$n = 6$	10,0	20,5	22,7

Данный факт согласуется с работами [272], согласно которым повышение степени теломеризации полифторированного спирта способствует возрастанию

их кислотности а также появлению стерических затруднений для протекания реакции. Сравнение значений степеней превращения полифторированных спиртов с полиметилениполифениленизоцианатом при различных температурах показывает, что повышение температуры до 40 °С способствует увеличению степени превращения спирта. Дальнейшее повышение температуры синтеза до 60 °С не приводит к существенной конверсии спиртов.

По мере интеркалирования макромолекул матричного полимера во внутрислоевые пространства ММТ с иммобилизованными полифторированными спиртами происходит их частичный выброс в объем полимерной матрицы. В условиях катализа ди-*n*-бутилдилауратом олова возможны процессы образования фторированных карбаматов (уретанов), что было показано выше на примере реакции полиметилениполифениленизоцианата с полифторированными спиртами.

Данные рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии хорошо согласуются с результатами обсужденного выше эксперимента. В обзорном фотоэлектронном спектре (информационная глубина анализа не превышала 3 нм) обнаружены сигналы не только углерода, азота, кислорода, но и фтора, кремния (рисунок 21).

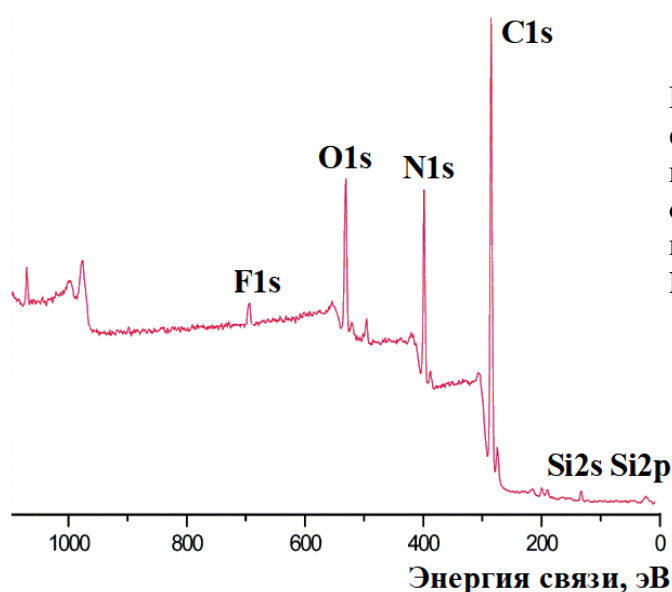


Рисунок 21 – Обзорный рентгеновский фотоэлектронный спектр полидиенуретанового эластомера на основе олигодиедиола ПДИ-1К, модифицированного 6 % масс. $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}(40\%)\text{-ММТ}$.

Спектры F1s полиуретановых эластомеров характеризуются энергетической неоднородностью и представлены тремя основными высокоэнергетическими

линиями. Пики с максимальной интенсивностью следует отнести к сигналу фтора, находящегося в сильно связанном состоянии, т. е. органоминеральным комплексам полифторированных спиртов с ММТ (включая образование алколюлятов металлов) (рисунок 22).

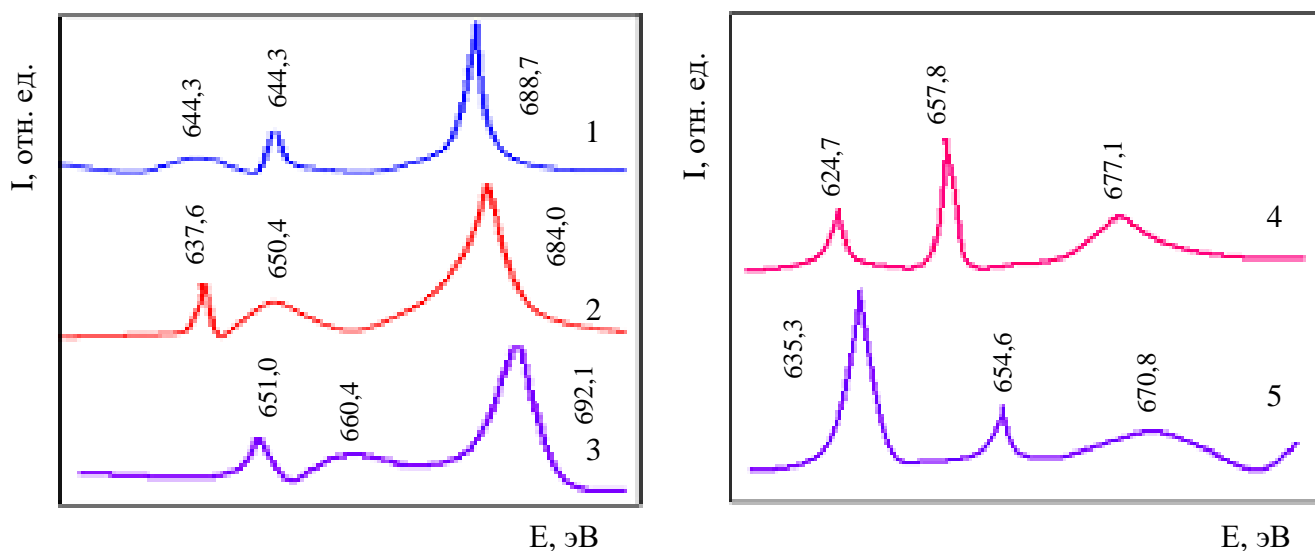


Рисунок 22 – Рентгеновские фотоэлектронные F1s спектры высокого разрешения полиуретанов: композиционные полидиенуретановые эластомеры на основе олигодиендиола ПДИ-1К, модифицированные 6 % масс. $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}(22,3\%)$ –ММТ (1), $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}(40\%)$ –ММТ (2), 2 % масс. $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{OH}$ + 3,5 % масс. ММТ (4), 2 % масс. $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{OH}$ + 3,5 % масс. ММТ (5); композиционные полииоуретановые эластомеры на основе олигодиендиола Krasol-LBH-3000 и тиокола марки II, модифицированные 6 % масс. $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}(40\%)$ –ММТ (3).
I – интенсивность, E – энергия связи.

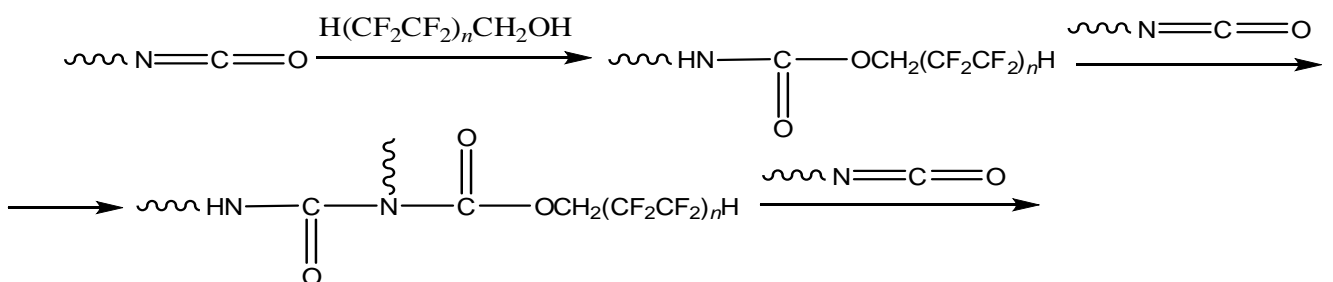
Средняя высокоэнергетическая линия соответствует «карбаматному» состоянию $\sim\text{HN}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{H}$, т. е. продуктам взаимодействия полифторированного спирта с изоцианатными группами полиметилениполифениленизоцианата. Характеристическая область с меньшими значениями энергий связи соответствует фтору с иным характером потерь фотоэлектронов (на изменение характера потерь фотоэлектронов в рассматриваемых случаях оказывают влияние также донорно-акцепторные взаимодействия $\text{Me}^{n+} \cdots \text{O}=\text{C}$, $\text{Me}^{n+} \cdots \text{NH}-\text{C}(=\text{O})$ и $\text{Me}^{n+} \cdots \text{O}-\text{C}(=\text{O})$ на границе «полиуретановая макромолекула – полиэлементная частица ММТ» [152–155], вклад которых заметно возрастает при эксфолиации частиц ММТ с иммобилизованным полифторированным спиртом в полимерной матрице), и

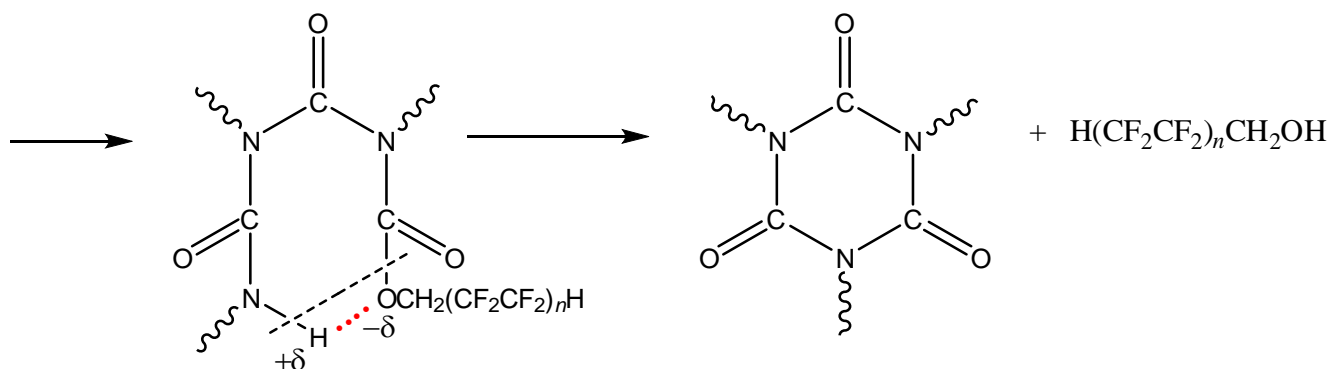
свидетельствует о «свободных» молекулах полифторированных спиртов (вне носителя) в полиуретановой матрице, однако в значительной степени ассоциированных с атомами водорода пространственной сетки полиуретана, на что указывает характер потерь фотоэлектронов. Действительно, возрастание степени теломеризации спирта приводит к снижению его реакционной способности с полиметилениполифениленизоцианатом и, следовательно, интенсивность сигнала «свободного» спирта возрастает.

При количественном анализе (по фотоэлектронным спектрам C1s, O1s, N1s, F1s, выделенных из обзорного) образцов полидиенуретановых эластомеров (эксфолиированные композиты), модифицированных 6 % масс. $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}(10\%)$ –ММТ и $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}(10\%)$ –ММТ, было установлено следующее содержание (принимая за 100 % об. всю имеющуюся в органоглине спиртовую фазу) «свободного» полифторированного спирта и продуктов его взаимодействия с изоцианатом:

$\sim\text{HN}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{H}$	30,7 % об.
$\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}$ «свободный»	12,4 % об.
$\sim\text{HN}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{H}$	15,5 % об.
$\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}$ «свободный»	34,0 % об.

Следует отметить, что для отвердевших (холодное отверждение) полиуретановых образцов (после выхода твердости по Шор А на плато) последующее выдерживание при повышенных температурах (3 суток, 60 °С) приводит к возрастанию интенсивности сигнала в спектре F1s, соответствующего «свободным» молекулам полифторированным спиртов (ассоциированными с полиуретановыми макромолекулами), образование которых иллюстрирует следующая схема превращений (процессы «доотверждения»):





Для образца эксфолиированного полидиенуретанового композита, содержащего 6 % масс. $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}(10\%)\text{-MMT}$, нормализованная интенсивность обсужденного выше сигнала возрастает с $I = 5100$ отн. ед. и $E = 637,0$ эВ (до термостатирования при 60°C) до $I = 23800$ отн. ед. и $E = 650,0$ эВ (после термостатирования). Образование изоциануратных циклов будет способствовать не только повышению термической устойчивости полиуретанового композита, но и приводить к разветвлению полимерных цепей [308, 362, 363, 366].

3.1.1.3 Многоцентровый механизм ассоциации полифторированных спиртов с протонодонорными и протоноакцепторными группами в системе «изоцианат – катализатор уретанообразования»

Методами ИК и ЯМР ^1H спектроскопии были изучены возможные ассоциативные взаимодействия молекул полифторированных спиртов с молекулами полиметилениполифениленизоцианата и ди-*n*-бутилдилаурата олова, а также их влияние на прочностные свойства водородной связи в образующихся ассоциатах в разбавленных растворах четыреххлористого углерода (ЧХУ, CCl_4). С этой целью была подобрана минимально концентрация реагентов в ЧХУ, что позволило сравнивать и обсуждать возможности для формирования различных ассоциатов [129].

Значения $\Delta\nu$, указанные в таблице 36, это разность между частотой валентных колебаний мономерных гидроксильных групп (значения волновых чисел получены при минимально концентрации спиртов в ЧХУ) в самоассоциатах

и ассоциатах с полиметилениполифениленизоцианатом и ди-*n*-бутилдилауратом олова. Величина $\Delta\nu$, приведенная в таблице 37, характеризует способность к ассоциации различных протонсодержащих структурных фрагментов молекул, а также устойчивость образованных ассоциатов и равна разности химических сдвигов протонов функциональных групп до и после добавления протоноакцептора.

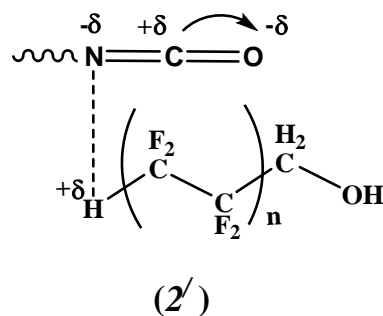
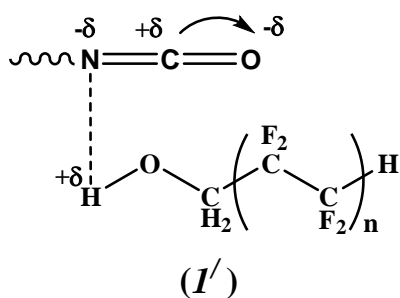
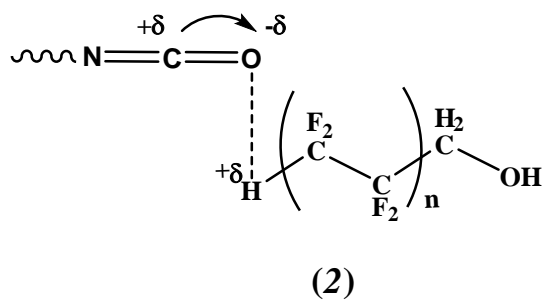
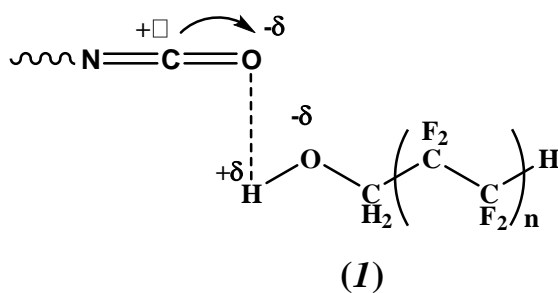
Таблица 36 – Положение полосы поглощения гидроксильной группы ν_{O-H} полифторированных спиртов в ИК-спектрах (растворитель ЧХУ)

Степень теломеризации полифторированного спирта	Концентрация, моль/л	Положение ν_{O-H} , см^{-1}		В ассоциатах	$\Delta\nu$, см^{-1}
		Мономер	Полиассоциация		
$n = 1$	0,1012	3612	3468	–	144
$n = 2$	0,1092	3608	3460	–	148
$n = 3$	0,1234	3582	3407	–	175
$n = 4$	0,1329	3570	3382	–	188
$n = 5$	0,1374	3562	3364	–	198
$n = 6$	0,1381	3557	3350	–	207
Ассоциация полифторированных спиртов с полиметилениполифениленизоцианатом					
$n = 1$	0,1031 (спирт) 0,1000 (изоцианат)	–	–	3400	212
$n = 2$	0,1043 (спирт) 0,1000 (изоцианат)	–	–	3415	193
$n = 3$	0,1087 (спирт) 0,1020 (изоцианат)	–	–	3355	227
$n = 4$	0,1100 (спирт) 0,1070 (изоцианат)	–	–	3313	257
$n = 5$	0,1140 (спирт) 0,1080 (изоцианат)	–	–	3281	281
$n = 6$	0,1145 (спирт) 0,1083 (изоцианат)	–	–	3270	287
Ассоциация полифторированных спиртов с ди- <i>n</i> -бутилдилауратом олова (Sn^{4+})					
$n = 1$	0,1025 (спирт) 0,050 (Sn^{4+})	–	–	3470	142
$n = 2$	0,1040 (спирт) 0,053 (Sn^{4+})	–	–	3400	208
$n = 3$	0,1070 (спирт) 0,054 (Sn^{4+})	–	–	3350	232
$n = 4$	0,1100 (спирт) 0,057 (Sn^{4+})	–	–	3290	280
$n = 5$	0,1300 (спирт) 0,060 (Sn^{4+})	–	–	3274	288
$n = 6$	0,1370 (спирт) 0,066 (Sn^{4+})	–	–	3266	291

Таблица 37 – Химический сдвиг протона $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n$ -группы (в виде триплета триплетов) в ассоциатах полифторированных спиртов в спектрах ЯМР ^1H (растворитель ЧХУ)

Степень теломеризации полифторированного спирта	Концентрация, моль/л	Полиассоциаты спирта	Ассоциаты HCF_2CF_2 -группы спирта с субстратами	
		HCF_2CF_2 -, δ , м.д.	δ , м.д.	$\Delta\delta$, м.д.
$n = 1$	0,177-0,354	5,86	–	–
$n = 2$	0,177-0,354	5,88	–	–
$n = 3$	0,177-0,354	5,89	–	–
$n = 4$	0,177-0,354	5,92	–	–
$n = 5$	0,177-0,354	5,96	–	–
$n = 6$	0,177-0,354	5,98	–	–
Ассоциация полифторированных спиртов (0,177 моль/л) с полиметилениполифениленизоцианатом				
$n = 1$	0,070 (изоцианат)	–	5,97	0,11
$n = 2$	0,068 (изоцианат)	–	5,95	0,07
$n = 3$	0,067 (изоцианат)	–	5,94	0,05
$n = 4$	0,066 (изоцианат)	–	5,95	0,03
$n = 5$	0,060 (изоцианат)	–	5,98	0,02
$n = 6$	0,058 (изоцианат)	–	6,03	0,05
Ассоциация полифторированных спиртов (0,177 моль/л) с ди- <i>n</i> -бутилдилауратом олова (Sn^{4+})				
$n = 1$	0,830 (Sn^{4+})	–	6,07	0,21
$n = 2$	0,820 (Sn^{4+})	–	6,04	0,16
$n = 3$	0,800 (Sn^{4+})	–	6,03	0,14
$n = 4$	0,700 (Sn^{4+})	–	6,03	0,11
$n = 5$	0,650 (Sn^{4+})	–	6,06	0,10
$n = 6$	0,640 (Sn^{4+})	–	6,07	0,09

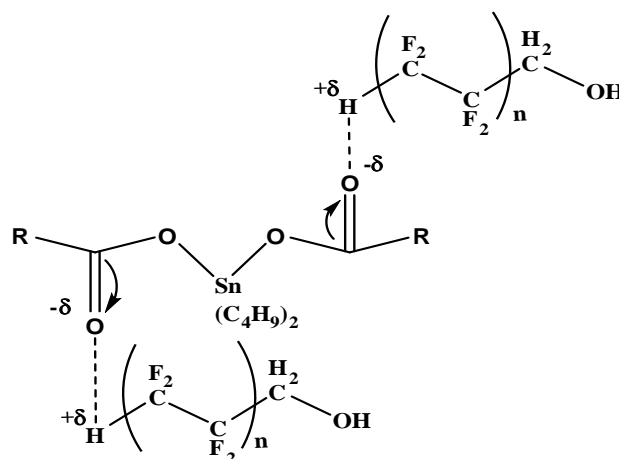
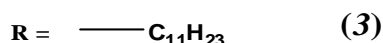
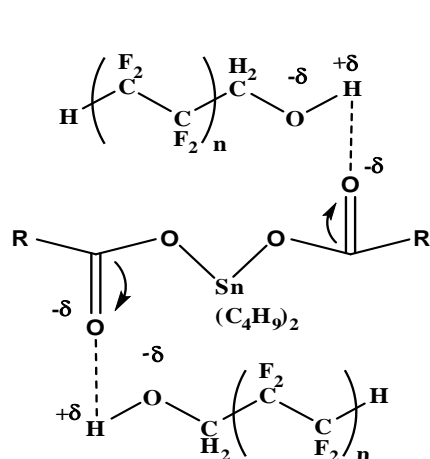
Ассоциация полифторированных спиртов с полиметилениполифениленизоцианатом. Особенностью химического строения полифторированных спиртов является наличие протонодонорных HCF_2 - и HO -групп позволяют предположить образования ассоциатов с изоцианатом:



В ИК-спектрах полифторированных спиртов имеются полосы валентных колебаний $\nu_{\text{O-H}}$, характерные для «свободных», т.е. несвязанных гидроксильных групп (мономеры) и связанных межмолекулярными водородными связями в самоассоциатах. В ассоциатах с изоцианатом проявляются полосы поглощения, характерные для НО-групп спиртов, связанных водородной связью.

Интересно, что при добавлении полиметилениполифениленизоцианата интенсивность полимерной полосы резко увеличивается и происходит ее сдвиг в область более низких волновых чисел. При этом увеличение степени теломеризации спирта с $n = 1$ до $n = 6$ приводит к повышению прочности ассоциатов (1 и 1'). При анализе ЯМР ^1H спектров установлено, что разность $\Delta\delta$ является относительно малой величиной и указывает на небольшую вероятность формирования ассоциата (2 и 2').

Ассоциация полифторированных спиртов с ди-*n*-бутилдилауратом олова. Наличие протоноакцепторных карбонильных групп в структуре оловоорганического катализатора способствует возможному формированию ассоциатов типа:



Как видно из таблиц 36 и 37, повышение числа групп $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ в молекуле полифторированных спиртов также способствует стабилизации ассоциата (3) как и в случае структуры (1). Однако резкое увеличение значения $\Delta\delta$ в ЯМР ^1H спектрах показывает, что в случае системы «полифторированный спирт – ди-*n*-бутилдилаурат олова» равновероятно формирование структур (3) и (4) с близким их содержанием в равновесной смеси.

Таким образом, многоцентровые протонодонорные и протоноакцепторные взаимодействия с участием полифторированных спиртов, полиметиленаполифениленизоцианата и ди-*n*-бутилдилаурата олова способствуют поляризации связи $\text{O}-\text{H}$ в спиртах с последующим ее удлинением, облегчая тем самым образование фторсодержащих уретанов.

3.1.2 Раскрытие ϵ -капролактамого цикла в присутствии композиций на основе полифторированных спиртов и монтмориллонита в синтезе олигомеров при получении модифицированного поликапроамида

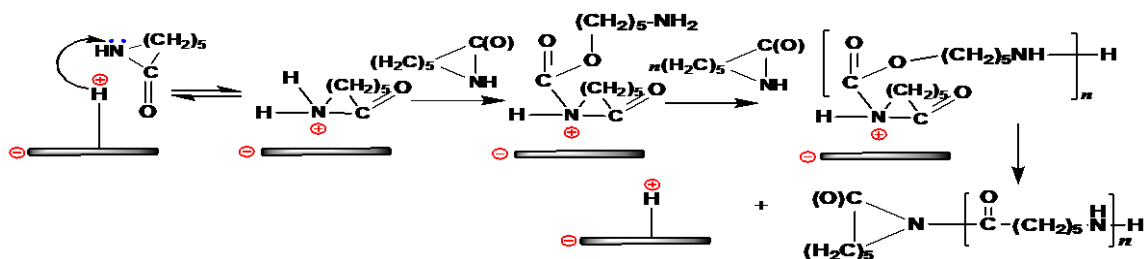
Интеркаляционная полимеризация лактамов как метод получения полиамидных композитов позволяет получать полимерные материалы с повышенными барьерными свойствами, термо-, огне- и износостойкостью [152–155, 231, 306]. Введение слоистых наполнителей (ММТ, графит и т. д.) может осуществляться как на стадиях катионной полимеризации (включая гидролитическую), так и анионной полимеризации лактамов.

Важным этапом при проведении интеркаляционной полимеризации лактамов является придание оптимального баланса гидрофильно-гидрофобных свойств поверхности алюмосиликата [152–155, 161], достигаемое его предварительной обработкой различными ионогенными и неионогенными элементоорганическими соединениями. Увеличение межплоскостного расстояния в решетке ММТ может (в зависимости от типа структур, формируемых элементоорганическими соединениями в галереях ММТ) в дальнейшем облегчать процесс эксфолиации органоглины до единичных монослоев.

Следует отметить, что органоглины, полученные с применением водных, водно-спиртовых или водно-диоксановых растворов, содержат значительное количество сорбированной воды, что затрудняет их использование, например, при получении полиамидов методом анионной полимеризации. Имобилизация полифторированных спиртов на ММТ носителе способствует гидрофобизации указанного алюмосиликата и повышению совместимости с полимерной матрицей.

3.1.2.1 Направления синергетического участия полифторированных спиртов, монтмориллонита и продуктов их взаимодействия в механизме раскрытия ϵ -капролактамого цикла при получении модифицированного поликапроамида

Для создания полиамид-силикатных композитов используется способность ММТ интеркалировать в свое межслоевое пространство лактамы с последующим расслоением глины на монослои толщиной 1 нм, тем самым достигается диспергирование частиц в полимерной матрице. ММТ глина, являясь кислотой Бренстеда [207, 216, 420], способна оказывать влияние на полимеризацию лактамого цикла по катионному механизму через образование H_2N -катиона ϵ -капролактама [417]:



Взаимодействие ϵ -капролактама со спиртами в условиях кислотного, основного катализа, а также под влиянием соединений металлов, амидов фосфора позволяет осуществлять контролируемый по молекулярной массе и молекулярно-массовому распределению синтез олигомеров ϵ -аминокапроновой кислоты [272].

Изучено влияние композиций на основе полифторированных спиртов и ММТ, вводимых на стадии олиго- и полимеризации при получении модифицированного ПКА. В условиях катализа уксусной кислотой раскрытия ϵ -капролактаманного цикла исследовано модифицирующее влияние спиртов (при их фиксированном содержании 10 % масс.), иммобилизованных на ММТ глине (органоглины получены при 70 °С), на особенности процесса олигомеризации (таблица 38).

Таблица 38 – Влияние химического строения $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}(10\%)\text{-ММТ}$ на параметры каталитической олигомеризации ϵ -капролактама при получении модифицированного ПКА (ампульный метод, 250 °С, 4 ч)¹

Степень теломеризации полифторированного спирта	Соотношение спиртовой / алголятной фаз, % об.	Межплоскостное расстояние (нм) в глине по данным рентгеновской дифрактометрии (до введения → после введения)	Степень превращения ϵ -капролактама, %
–	–	–	41
$n = 1$	82 / 18	4,2 → 4,5	53
$n = 2$	77 / 23	4,0 → 5,8	88
$n = 3$	71 / 29	3,8 → 4,7	60
$n = 4$	65 / 35	3,5 → d_{001} отсутствует	94
$n = 5$	52 / 48	3,1 → 5,0	76
$n = 6$	45 / 55	2,9 → 5,3	85

¹ мольное соотношение реагентов: ϵ -капролактама, карбоновая кислота и фторсодержащая органоглина 1:0,05:0,01 (смесь предварительно диспергировалась в ультразвуковом поле 40 кГц в расплаве ϵ -капролактама при 80 °С течение 2 ч).

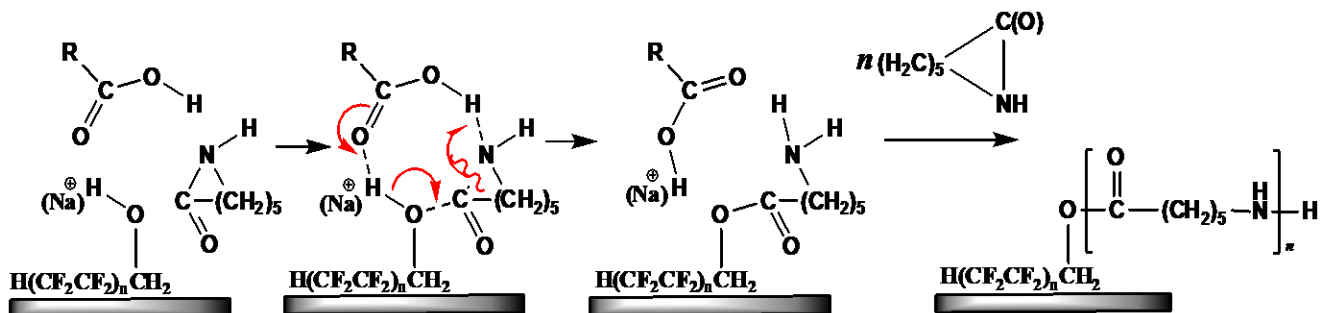
Вакуумно-высушенный ММТ по данным малоугловой рентгеновской дифракции имеет межплоскостное расстояние $d_{001} = 1,2$ нм, а после проведения каталитической (уксусная кислота) олигомеризации ϵ -капролактама эта величина составляет $d_{001} = 2,7$ нм. Степень превращения ϵ -капролактама достигает 50 %.

Следует отметить, что интеркаляция ϵ -капролактама в межслоевые пространства органоглины начинается уже на стадии предварительного ультразвукового диспергирования реакционной массы в расплаве мономера, а уже

на 3-м часе олигомеризации происходит эксфолиация частиц ММТ с иммобилизованным 1Н,1Н,9Н-перфторнонан-1-олом, что было исследовано методом малоугловой рентгеновской дифракции по положению рефлекса d_{001} :

Время, мин	d_{001} , нм	Время, мин	d_{001} , нм	Время, мин	d_{001} , нм
0	3,5	120	5,3	165	7,8
30	4,1	135	6,0	175	9,1
90	4,9	150	6,7	180	Эксфолиация

Как видно из данных таблицы 38, установлена связь характера расслоения частиц модифицирующей добавки, обусловленная химическим строением спирта, типом формируемых адсорбционных слоев во внутрислоевых пространствах ММТ, соотношения спиртовой, алкоголятной фаз, и конверсии ϵ -капролактама, что наиболее выражено в случае использования композиции на основе 1Н,1Н,9Н-перфторнонан-1-ола. Данный результат объясняется участием спиртовой $[\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}]$ и алкоголятной [на примере $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{ONa}$] фаз в раскрытии ϵ -капролактаманного цикла через стадию образования шестичленного переходного состояния, в котором происходит разрыв амидной связи и образование олигокапроамида, а затем и ПКА, содержащих группу $\sim\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{H}$:

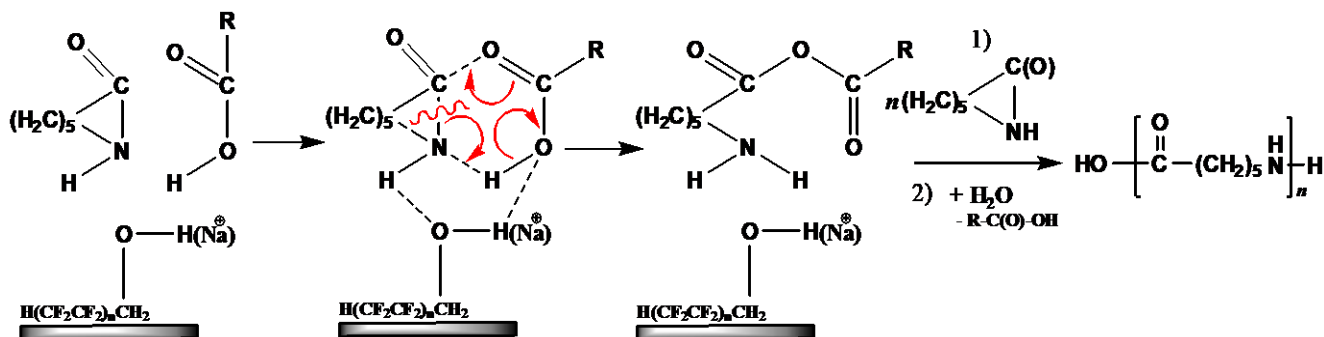


На первоначальном этапе происходит образование переходного состояния, в котором мономер, катализатор (карбоновая кислота) и полифторированный спирт, иммобилизованный на ММТ, связаны многоцентровыми ассоциативными взаимодействиями. По данным квантово-химического исследования (*ab initio*, расчет для конденсированного состояния, система ϵ -капролактама, уксусная кислота (димер), $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}(10\%)\text{-ММТ}$) наиболее энергетически выгоден

механизм с участием спиртовой фазы (относительный вклад спиртовой фазы в механизм каталитического раскрытия ϵ -капролактама цикла составляет 58 %, алкоголятной фазы 22 % и ММТ 10 %), в котором происходит перенос протона группы O–H полифторированного спирта к кислороду O=C< катализатора и переход протона группы O–H катализатора к атому азота ϵ -капролактама.

В этом случае происходит не только увеличение длин связи O–H группы спирта с 0,960 Å до 3,920 Å и O–H группы катализатора с 0,974 Å до 2,320 Å (связь $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}\cdots\text{O}=\text{C}<$ (катализатор) закономерно укорачивается с 2,145 Å до 0,960 Å), но и длины связи C–N в ϵ -капролактаме с 1,383 Å до 3,900 Å, свидетельствующее о раскрытии цикла. Формирование переходного состояния (дипольный момент составляет 5,81 D) способствует изменению заряда на атомах: возрастают заряд на атоме углерода амидной группы мономера с 0,305 до 0,400, заряд на атоме кислорода O–H группы полифторированного спирта с 0,230 до 0,300 и заряд на атоме водорода группы $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{H}$ катализатора с 0,250 до 0,310.

Кроме того, возможным направлением раскрытия ϵ -капролактама цикла является генерирование многоцентровых донорно-акцепторных комплексов (дипольный момент составляет 4,52 D) в системе ϵ -капролактама, карбоновая кислота (катализатор) и фторсодержащая добавка, приводящие к образованию смешанного ангидрида катализатора с ϵ -аминокапроновой кислотой, а затем и ПКА:



В переходном состоянии взаимное расположение молекул происходит таким образом, что атом водорода группы $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{H}$ карбоновой кислоты координируется с атомом азота амидной группы мономера, а атом кислорода

группы $>C=O$ карбоновой кислоты координируется с атомом углерода группы $-C(O)-NH-$ ϵ -капролактама. При этом происходит ассоциативное взаимодействие неподеленной электронной пары кислорода группы $-OH$ полифторированного спирта (относительный вклад спиртовой фазы в механизм каталитического раскрытия ϵ -капролактама цикла составляет 41 %, алкогольной фазы 34 % и ММТ 25 %), иммобилизованного на ММТ носителе, с атомом водорода амидной группы, способствующее возрастанию электронной плотности на атоме азота мономера, облегчая переход протона от $-C(=O)-O-N$ карбоновой кислоты к группе $N-H$ ϵ -капролактама и образование ковалентной связи между катализатором и мономером, приводящее к раскрытию ϵ -капролактама цикла.

Образование переходного комплекса не способствует столь сильному удлинению связи $C-N$ в ϵ -капролактаме (связь растягивается с 1,383 Å до 1,520 Å, заряд на атоме углерода группы $-C(O)-NH-$ возрастает с 0,305 до 0,330), как в предыдущем случае. При этом образование смешанного ангидрида протекает с энергетическим барьером 10 ккал/моль.

Проведенные квантово-химические исследования позволили установить, что оба механизма раскрытия ϵ -капролактама цикла, в целом, равновероятны. Энергетический барьер образования переходного комплекса составляет 39 (48) ккал/моль, а по второму пути 45 (57) ккал/моль. В скобках показаны величины энергетических барьеров в случае участия полифторированных спиртов без предварительной иммобилизации на ММТ носителе.

3.1.2.2 Олиго- и полимеризация ϵ -капролактама в присутствии системы, включающей фторбензойные кислоты и полифторированный спирт, иммобилизованный на монтмориллонитовом носителе

Кислотно-каталитическая олигомеризация ϵ -капролактама может осуществляться не только под действием уксусной кислоты, но и бензойной, 3-нитробензойной, 4-хлорбензойной и 2-бромбензойной кислот [304, 305, 418, 419]. Введение атомов фтора, обладающих $-I$ -эффектом, в молекулу бензойной

кислоты ($pK_a = 4,20$) приводит к изменению значения pK_a . Для 2-фторбензойной, 2,4,6-трифторбензойной и пентафторбензойной кислот эти величины составляют (по паспорту качества) 3,27, 2,11 и 1,48 соответственно.

Показано, что 2,4,6-трифторбензойная кислота способствует повышению конверсии ϵ -капролактама и молекулярной массы образующихся олигокапроамидов, в то время как в присутствии каталитических количеств уксусной кислоты (без органоглины) число звеньев в олигомере (по данным криоскопии) не превышает 6 (потеря массы 18,1 %) (таблицы 39 и 40).

Таблица 39 – Влияние химического строения катализатора олигомеризации ϵ -капролактама в присутствии композиции $N(CF_2CF_2)_4CH_2OH(10\%)$ –ММТ на состав продуктов (ампульный метод, 250 °С, 2 ч)¹

Катализатор	Степень превращения ϵ -капролактама, %	Число мономерных звеньев в олигокапроамиде ²	Потеря массы ³ , %
2-фторбензойная кислота	54	11–14 (т. пл. 170–178 °С)	9,1
2,4,6-трифторбензойная кислота	63	22–30 (т. пл. 190–196 °С)	7,4
перфторбензойная кислота	48	5–9 (т. пл. 124–130 °С)	12,6

¹ мольное соотношение реагентов соответствует таблице 38; ² потенциометрическое титрование по конечным группам; ³ нагрев в воздушной среде до 380 °С со скоростью 10 град·мин⁻¹.

Дальнейшее накопление фтора в молекуле фторбензойной кислоты обуславливает возрастание ее силы и химическое взаимодействие с ММТ (с последующим декарбоксилированием солей), а также возможный кислотный гидролиз продуктов олигомеризации, что приводит к падению конверсии мономера и числа мономерных звеньев в олигомере.

Таблица 40 – Влияние химического строения катализатора олигомеризации и модифицирующих добавок на скорость расхода ϵ -капролактама в начальный момент времени (ампульный метод, 250 °С)¹

Модифицирующая добавка	Скорость расхода мономера в начальный момент времени $v_{нач} \cdot 10^3$, моль/моль _(исх) ·мин	
	уксусная кислота	2,4,6-трифторбензойная кислота
–	3,4	10,5
$N(CF_2CF_2)_4CH_2OH(10\%)$ –ММТ	19,0	30,1
$N(CF_2CF_2)_4CH_2OH$	14,4	22,0
ММТ	9,0	16,3

¹ мольное соотношение реагентов: ϵ -капролактама, карбоновая кислота и модифицирующая добавка 1:0,05:0,01.

Методами рентгеновской фотоэлектронной и ИК-Фурье спектроскопии были исследованы состав и молекулярная структура продуктов, образующиеся в результате кислотно-каталитической олигомеризации ϵ -капролактама в присутствии системы, включающей карбоновую кислоту (уксусную, фторбензойные кислоты) и полифторированный спирт ($n = 1-6$), иммобилизованный на ММТ носителе. В ИК-Фурье спектрах всех продуктов регистрируются следующие характеристические полосы поглощения: $\nu(\text{N-H})$ 3040–3570 cm^{-1} , $\nu(\text{C-H})$ 2800–3000 cm^{-1} , 1630–1690 cm^{-1} (амид I), 1590–1620 cm^{-1} (амид II), $\nu(\text{C=O}$ сложноэф.) 1720–1730 cm^{-1} , а также дублетной полосы в интервале 1761–1850 cm^{-1} с разностью ($\nu_{\text{as}} - \nu_{\text{s}}$) $\approx 60 \text{ cm}^{-1}$, соответствующей ангидридной группе (рисунок 23а).

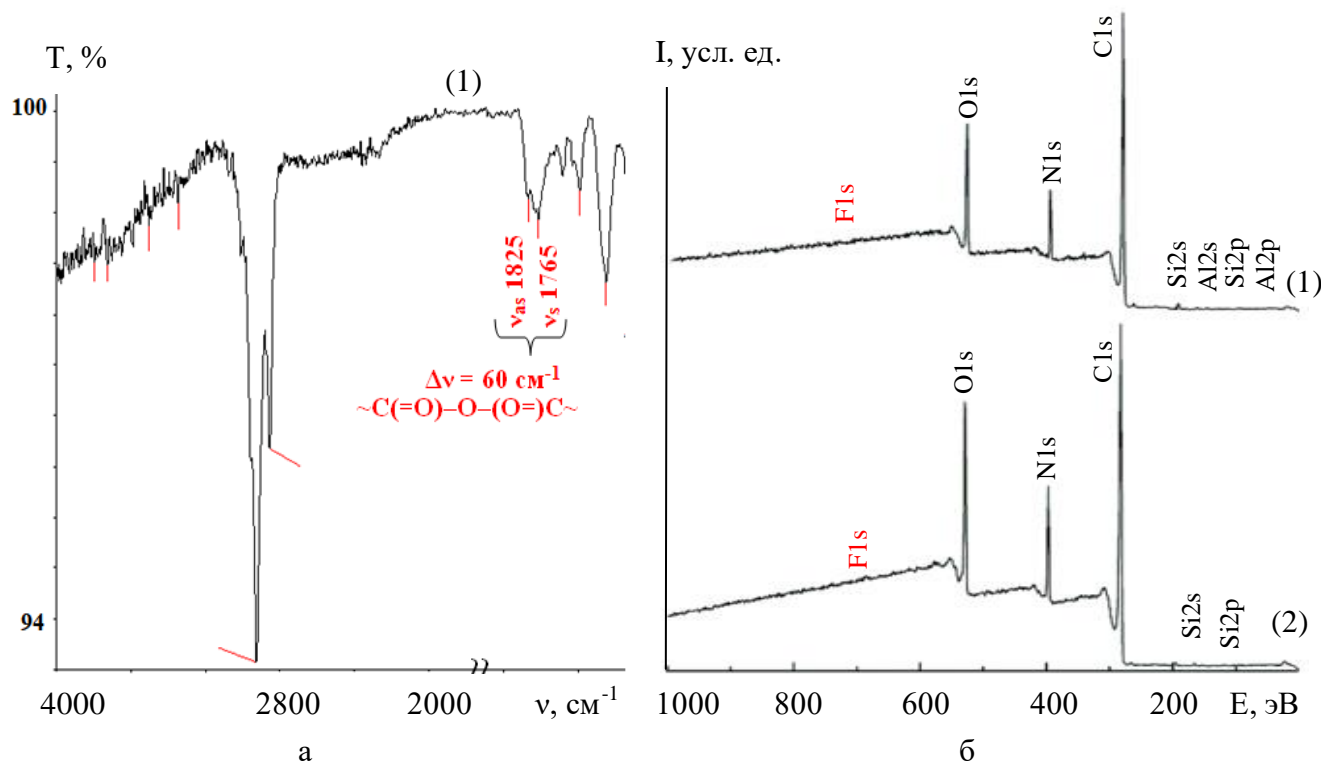


Рисунок 23 – ИК-Фурье (а) и обзорные рентгеновские фотоэлектронные (б) спектры продуктов олиго- и полимеризации ϵ -капролактама в присутствии системы, включающей $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}(10\%)$ –ММТ и 2,4,6-трифторбензойную кислоту. (1) – ампульный метод, 250 °С, 2 ч (мольное соотношение реагентов соответствует таблице 38); (2) – ампульный метод, гидролитическая полимеризация ϵ -капролактама при 250 °С в течение 6 ч (соотношение реагентов, масс. ч.: 100 – ϵ -капролактама, 1 – дистиллированная вода, 0,1 – 2,4,6-трифторбензойная кислота, 0,001 – фторсодержащая органоглина).

При анализе рентгеновских фотоэлектронных C1s, O1s, N1s и F1s спектров (выделенных из обзорного спектра) продуктов кислотно-каталитической

олигомеризации ϵ -капролактама были идентифицированы ряд линий, подтверждающих участие полифторированных спиртов и карбоновых кислот в механизме раскрытия ϵ -капролактаманного цикла с образованием преимущественно линейных продуктов (рисунок 23б, таблица 41). Идентифицируются хорошо разрешенные пики, относящиеся к продуктам O-полифторалкилирования и N-ацилпроизводным олигомеров ϵ -аминокапроновой кислоты:

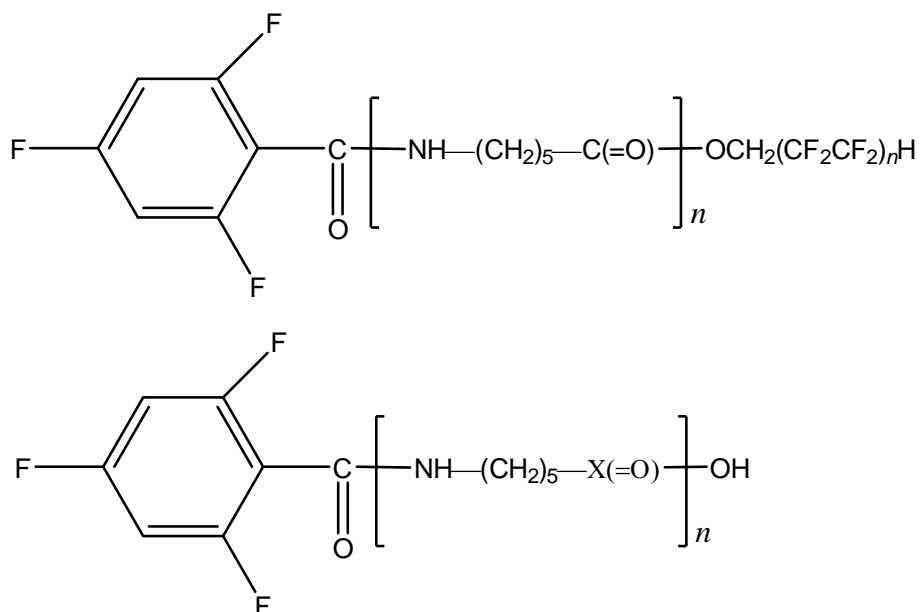
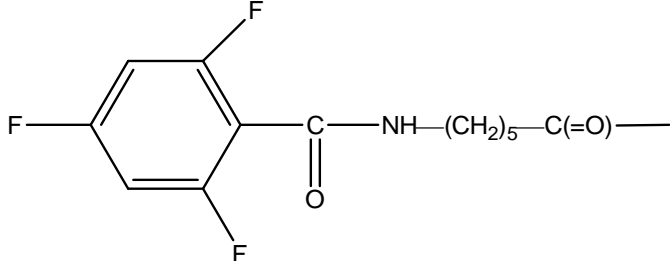


Таблица 41 – Результаты анализа продукта олигомеризации ϵ -капролактама в присутствии $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}$ (10%)–ММТ и 2,4,6-трифторбензойной кислоты (число мономерных звеньев 22–30¹) методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии

Группа (фрагмент)	Положение сигнала	Нормализованная интенсивность I, отн. ед.
$\sim\text{C}(=\text{O})\text{--O--CH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{H}$	286,8 (C1s) / 530,7 (O1s) ³	8200 / 6390
$\sim\text{C}(=\text{O})\text{--O--(O=)C}\sim$	289,4 (O1s) ⁴	2610 ²
	286,4 (C1s) / 401,8 (N1s) ⁵	3050 / 1800

¹ ампульный метод, 250 °С, 2 ч; ² в присутствии уксусной кислоты I = 2400 отн. ед.; ³ (O=)C–O–CH₂; ⁴ (O=)C–O–C(=O); ⁵ F₃Ph–(O=)C–NH.

Циклические олигомеры $\left[\text{HN}(\text{CH}_2)_5\text{C}(=\text{O}) \right]_n$, содержащиеся в продуктах олигомеризации, имеют отличный от линейных олигокапроамидов характер потерь фотоэлектронов в спектрах C1s, O1s и N1s. В присутствии системы,

включающей 2,4,6-трифторбензойную кислоту и органоглину $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}(10\%)$ -ММТ, содержание циклических олигомеров не превышало 1,8 % масс. ($\text{O}=\text{C}-\text{N}_{(\text{цикл})}/\text{O}=\text{C}-\text{O}_{(\text{лин})} = 11,17$; $\text{C}-\text{C}/\text{C}-\text{H} = 66,47$; $\text{O}/\text{C} = 0,33$), в то время как при катализе уксусной кислотой их содержание возрастало до 7,7 % масс. ($\text{O}=\text{C}-\text{N}_{(\text{цикл})}/\text{O}=\text{C}-\text{O}_{(\text{лин})} = 14,21$; $\text{C}-\text{C}/\text{C}-\text{H} = 73,44$; $\text{O}/\text{C} = 0,21$).

Интересной особенностью фотоэлектронных спектров является зависимость интенсивности сигнала группы $\sim\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{O}=\text{C})\sim$ и химического строения композиции на основе полифторированных спиртов и ММТ (включая соотношение спиртовой и алкоголятной фазы, морфологии адсорбционных слоев во внутрислоевых пространствах глины) (таблица 42). Так, максимальная нормализованная интенсивность сигнала характерная для олигомеров, полученных в присутствии органоглин с четной степенью теломеризации спирта.

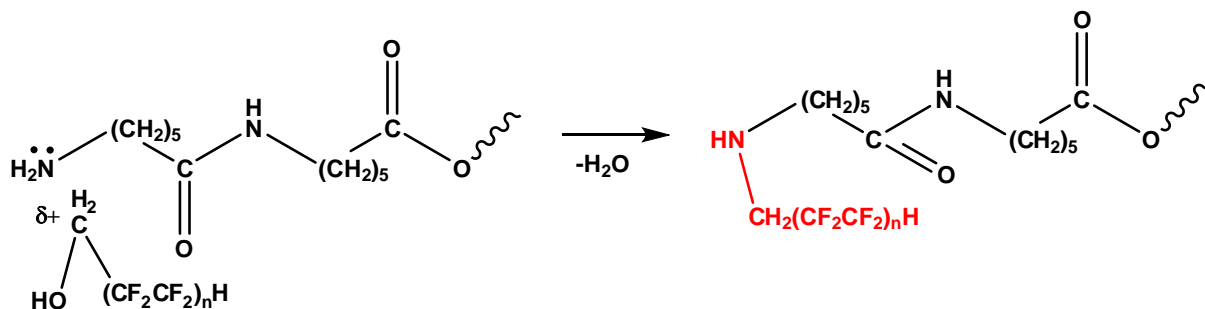
Таблица 42 – Интенсивность сигнала ангидридной группы (спектр $\text{O}1s$, $E = 289,3$ – $289,5$ эВ) в фотоэлектронном спектре продукта каталитической олигомеризации ϵ -капролактама в присутствии $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}(10\%)$ -ММТ и 2,4,6-трифторбензойной кислоты¹

Нормализованная интенсивность I, отн. ед.	Степень теломеризации полифторированного спирта					
	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$	$n = 5$	$n = 6$
$\sim\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{O}=\text{C})\sim$	980	2100	1500	2610	1750	2000

¹ ампульный метод, 250 °С, 2 ч.

Анализ характера потерь фотоэлектронов в спектрах $\text{C}1s$, $\text{O}1s$, $\text{N}1s$ и $\text{F}1s$ продуктов кислотно-каталитической (уксусная, фторбензойные кислоты) олиго- и полимеризации циклического амида позволил установить, что в раскрытии ϵ -капролактама цикла принимают участие преимущественно иммобилизованные на ММТ носителе полифторированные спирты ($n = 1$ – 6). Интеркаляционная гидролитическая полимеризация ϵ -капролактама в межслоевых пространствах глины сопровождается частичным высвобождением (не более 5–7 % об. от содержания спиртовой фазы в органоглине) молекул полифторированных спиртов в объем реакционной массы, о чем свидетельствует наличие пиков в спектре $\text{F}1s$ в области $E = 639$ – 642 эВ (сигналы $E = 688$ – 692 эВ принадлежат органоминеральным комплексам спиртов с ММТ), которые с учетом данных спектров $\text{C}1s$ и $\text{N}1s$ соответствуют продуктам N-полифторалкилирования ($\text{C}1s$:

286,3 эВ; N1s: 398,2 эВ), максимальное содержание которых не превышало $1,1 \cdot 10^{-3}$ % масс. к концу 5-го часа термостатирования:



Гидролитическая полимеризация ϵ -капролактама в присутствии синергетической системы, включающей 2,4,6-трифторбензойную кислоту и полифторированные спирты, иммобилизованные на ММТ глине, способствует увеличению вязкости получаемого модифицированного ПКА (по данным электронной микроскопии органоглина находится в дезинтегрированном до единичных монослоев состоянии (рисунок 24)), уменьшению содержания реакционноспособных функциональных групп в макромолекулярной системе, а также снижению экстрагируемых водорастворимых веществ (таблица 43).

3.1.3 Синтез олиго- и полиэтилентерефталатов в присутствии композиций на основе полифторированных спиртов и монтмориллонита

3.1.3.1 Ацилирование терефталевой кислотой этиленгликоля и поликонденсация бис(2-гидроксиэтил)терефталата в присутствии полифторированных спиртов, иммобилизованных на монтмориллоните

Композиция на основе полифторированного спирта $n = 4$, иммобилизованного на ММТ носителе, в количестве 0,5 % масс. была вовлечена в реакцию ацилирования этиленгликоля терефталевой кислотой. Глина, благодаря наличию центров, способных отдавать протон, способна участвовать в формировании ионной пары, облегчая образование моноэфира, а затем и дигликолевого эфира терефталевой кислоты, – мономеров для получения ПЭТФ:

Таблица 43 – Характеристика продуктов полимеризации (ампульный метод, 250 °С, 6 ч) ε-капролактама (образец №1 – гидролитическая полимеризация 100 масс. ч. ε-капролактама в присутствии 1 масс. ч. дистиллированной воды и 0,5 масс. ч. уксусной кислоты; образец №2 – гидролитическая полимеризация 100 масс. ч. ε-капролактама в присутствии 1 масс. ч. дистиллированной воды, 0,1 масс. ч. 2,4,6-трифторбензойной кислоты и 0,1 % масс. фторсодержащей органоглины $\text{N}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}(10\%)\text{-ММТ}$)

Образец	Относительная вязкость (96 % H_2SO_4 , 1г/100 мл)	Массовая доля экстрагируемых водорастворимых веществ ¹ , %	Массовая доля влаги ² , %	Температура плавления ³ , °С	Концентрация групп $-\text{NH}_2 / -\text{C}(\text{O})\text{OH}$, ммоль/кг ⁴	Степень кристалличности χ (ДСК), %	Потеря массы Δm ⁷ , %
№1	$2,50 \pm 0,04$ ⁵	< 4	< 1,5	≥ 214	45–54 / 60–68	25	4,2
№2	$2,54 \pm 0,03$ ⁶	< 0,8	< 0,3	≥ 217	41–47 / 52–62	34	1,7

Методы испытаний: ¹ гравиметрический; ² кулонометрический (метод основан на определении количества воды, испаряемой в сушильной печи с поверхности гранул полимера, и переносимой потоком азота в автоматическую титровальную установку Фишера); ³ капиллярный (ГОСТ 18995.4–73 «Продукты химические органические. Метод определения интервала температуры плавления»); ⁴ титриметрический. ⁵ Для образца, полученного в присутствии уксусной кислоты и фторсодержащей органоглины относительная вязкость составляет $2,51 \pm 0,03$, $\chi = 31$ %, $\Delta m = 2,6$ %; ⁶ для образца, полученного в присутствии 2,4,6-трифторбензойной кислоты (без добавления органоглины) относительная вязкость составляет $2,52 \pm 0,03$, $\chi = 28$ %, $\Delta m = 3,5$ %; ⁷ термостатирование в течение 25 мин при 250 °С в воздушной среде (ТГА).

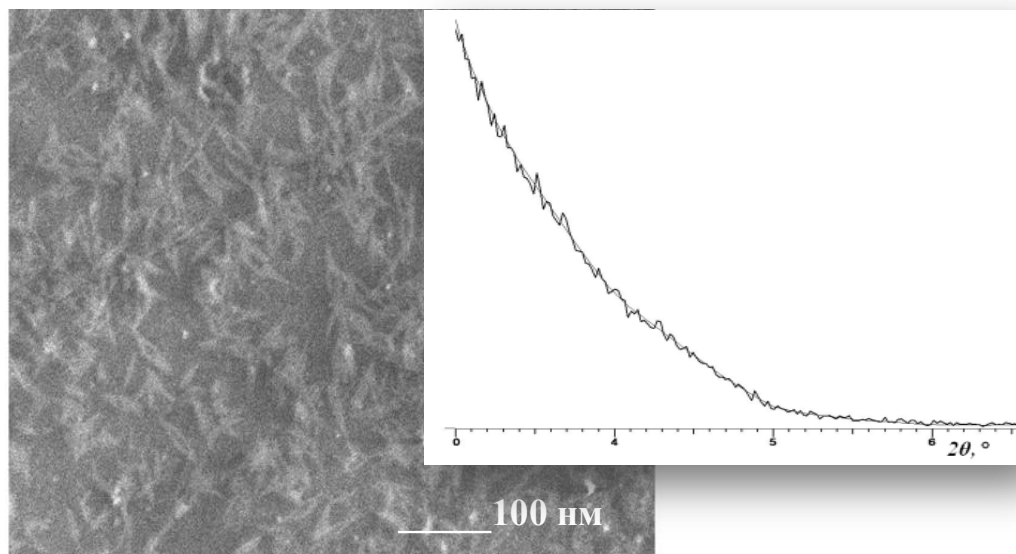
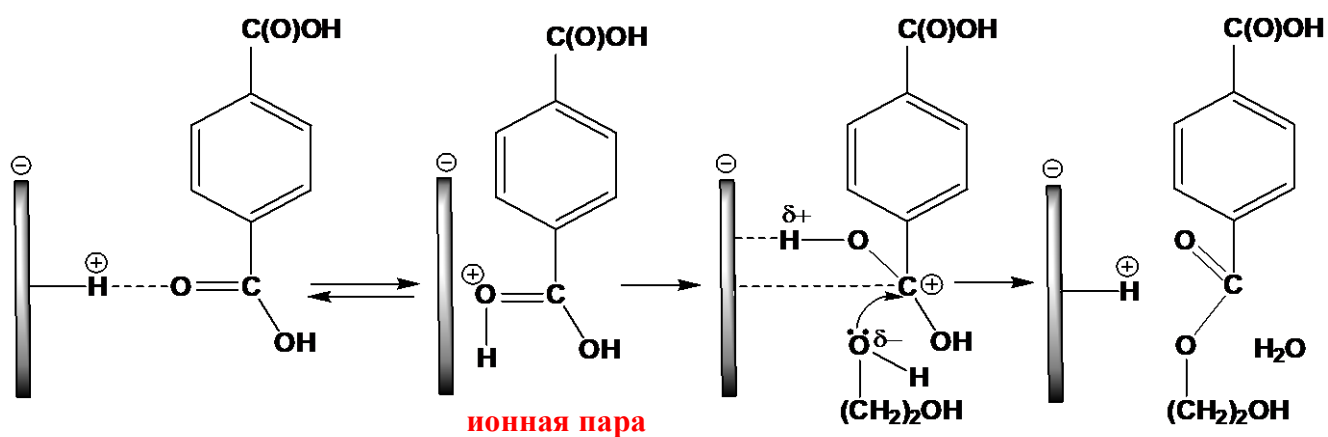
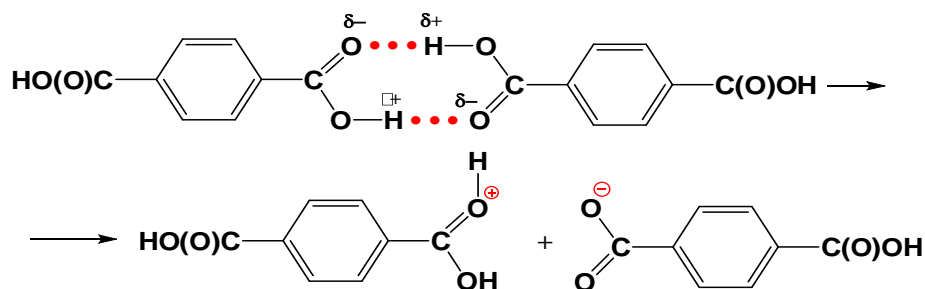


Рисунок 24 – Микрофотография неориентированной пленки ПКА (литьевое прессование, ультрамикротомный срез толщиной 2 мкм), полученного в присутствии $\text{N}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}(10\%)\text{-ММТ}$ и 2,4,6-трифторбензойной кислоты (модификация на стадии гидролитической полимеризации).

Во вставке малоугловая $2\theta = 0\text{--}6^\circ$ дифрактограмма (геометрия Брэгга-Брентано, «на отражение»).



Автопротолиз терефталевой кислоты ($pK_{a1} = 3,54$) происходит в соответствии со схемой [307]:



По данным квантово-химического анализа образование ионной пары по первому пути (с участием ММТ) на 24 ккал/моль менее энергетически затратно, чем через самоионизацию терефталевой кислоты.

При 30 мин термостатировании суспензии терефталевой кислоты в этиленгликоле (предварительно смесь подвергалась ультразвуковому диспергированию 40 кГц, а затем выдерживалась при 1 мм рт. ст. и 280 °С) степень превращения терефталевой кислоты достигает 41 %, а выход бис(2-гидроксиэтил)терефталата составляет 37 % (таблица 44). В аналогичных условиях в отсутствие указанной добавки эти значения составили 20 % и 17 % соответственно, а при использовании чистого ММТ (в отсутствие полифторированного спирта) 32 % и 28 % соответственно.

Синтезированный бис(2-гидроксиэтил)терефталат (т. пл. 107–109 °С) в присутствии спирта $n = 4$, иммобилизованного на ММТ (получен при 70 °С), и каталитических количеств Sb_2O_3 был подвергнут поликонденсации в условиях непрерывного отвода выделяющегося этиленгликоля (таблицы 45 и 46).

Таблица 44 – Влияние добавок на степень превращения терефталевой кислоты (ТФК), выход бис(2-гидроксиэтил)терефталата (БГЭТ) (280 °С, 30 мин, 1 мм рт. ст.; ТФК: этиленгликоль (ЭГ) = 1:3 мол.) и образование диэтиленгликоля (ДЭГ)¹

Добавка	Энергетический барьер образования ионной пары, ккал/моль	Степень превращения ТФК, % / выход БГЭТ от взятой ТФК, %	Образование ДЭГ от взятого ЭГ, %
Отсутствует	45	20 / 17	2,8
H(CF ₂ CF ₂) ₄ CH ₂ OH(40%)–ММТ	21	41 / 37	0,2/0,6 ²
ММТ	34	32 / 28	1,0 ²

¹ реакционная масса первоначально подвергалась УЗ диспергированию (40 кГц, 80 °С) в течение 2,5 ч. Ингибитор образования ДЭГ ацетат магния (0,02 % мол. от ТФК); ² в числителе с ингибитором образования ДЭГ, в знаменателе без ингибитора).

Таблица 45 – Влияние 0,5 % масс. добавок на степень превращения мономера и состав продуктов олигомеризации (280 °С, 1 мм рт. ст., 1 ч, 0,1 % масс. Sb₂O₃)

Модифицирующая добавка	Степень превращения БГЭТ, %	Число мономерных звеньев в олигоэтилтерефталате ¹	Потеря массы, % (до 380 °С, 10 град/мин, воздух)
Отсутствует	12	2–4 (т. пл. 134–140 °С)	11,7
H(CF ₂ CF ₂) ₄ CH ₂ OH(40%)–ММТ	35	8–12 (т. пл. 211–219 °С)	4,0
ММТ	23	6–9 (т. пл. 204–210 °С)	6,8

¹ по данным потенциометрического титрования по концевым группам и гель-проникающей хроматографии.

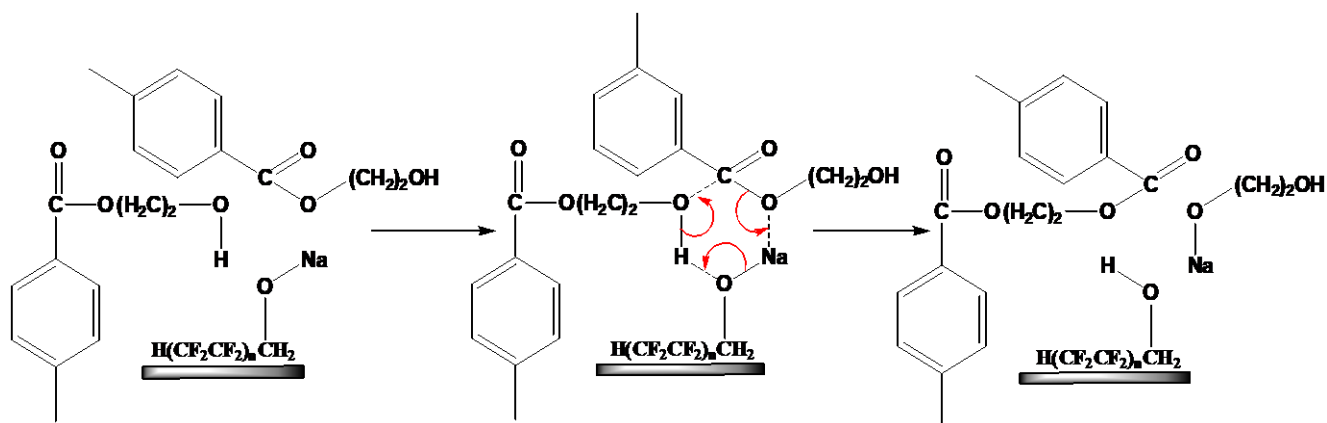
Таблица 46 – Характеристика продуктов поликонденсации (280 °С, 6 ч, 1 мм рт. ст.) бис(2-гидроксиэтил)терефталата (гранулы) в присутствии 0,1 % масс. Sb₂O₃ и 0,5 % масс. композиций H(CF₂CF₂)₂CH₂OH(22,3%)–ММТ, H(CF₂CF₂)₃CH₂OH(33,3%)–ММТ и H(CF₂CF₂)₄CH₂OH(40%)–ММТ (органоглины получены при 70 °С)

Модифицирующая добавка	Характеристическая вязкость ² , дл/г	Температура плавления ³ , °С	Мольная доля групп –С(О)ОН ⁴ , ммоль·кг ⁻¹ , не более	Массовая доля влаги ⁵ , %, не более	Степень кристалличности ³ , %	t _{нач} ⁶ , %	Гигиенические показатели		
							Запах водной вытяжки, балл, не более	Привкус водной вытяжки	Изменение цвета и прозрачности водной вытяжки
– ¹	0,78±0,04	245	40	0,3	12	355	Менее 1	Отсутствует	Отсутствует
n = 2	0,80±0,03	248	33	0,1	23	363	Менее 1	Отсутствует	Отсутствует
n = 3	0,79±0,04	246	36	0,1	20	360	Менее 1	Отсутствует	Отсутствует
n = 4	0,83±0,03	251	27	0,1	27	368	Менее 1	Отсутствует	Отсутствует

¹ промышленный образец гранул (ТУ 2226-008-39989731-2009, ОАО «Полиэф», Республика Башкортостан, г. Благовещенск); ² растворение навески полимера в смеси фенол : тетрагидроэтан (60:40 масс.) с последующим определением вязкости в стеклянном капиллярном вискозиметре «Уббелод» (тип 1 С по ИСО 3105); ³ данные калориметрии ДСК (пик); ⁴ титрование гидроксидом натрия навески ПЭТФ, растворенной в смеси о-крезол : хлороформ (70:30 масс.), с последующим обратным титрованием соляной кислотой; ⁵ кулонометрический метод; температура начала интенсивного разложения (ТГА).

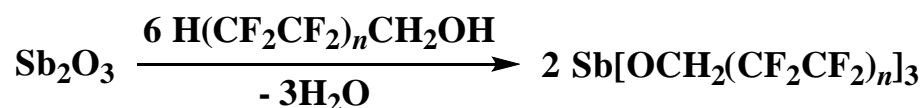
3.1.3.2 Направления синергетического участия полифторированных спиртов, монтмориллонита и фторированных алкоголятов металлов в механизме эфиروобразования при получении модифицированного полиэтилентерефталата

Повышение конверсии бис(2-гидроксиэтил)терефталата и возрастание молекулярной массы продуктов его олигомеризации связано с участием фторсодержащей органоглины (прежде всего, алкоголятной фазы) в формировании переходного шестичленного комплекса:



Полифторированный спирт в условиях проведения реакции поликонденсации способен вступить в химическое взаимодействие с амфотерным триоксидом дисурьмы, образуя *in situ* фторалкоголят сурьмы(III) $\text{Sb}[\text{OCH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{H}]_3$, что подтверждается анализом реакционной массы, подвергнутой олигомеризации, методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (рисунок 25). При разложении спектра $\text{Sb}3d$ идентифицируется линии, относящиеся к фторированному алкоголяту сурьмы $=\text{Sb}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CF}_2$ (532,4 эВ, относительная интенсивность и полная ширина линии на половине высоты составляют соответственно 0,11 и 1,08).

Реакцией Sb_2O_3 с полифторированными спиртами при 280 °С были впервые синтезированы соответствующие фторированные алкоголяты:



Накопление групп $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ в молекуле спирта обеспечило возрастание его степени превращения (для спирта $n = 4$ она составила 70 %) (таблицы 47 и 48). Структура фторированных алколюлятов была подтверждена методами РФЭС, ИК-Фурье и ЯМР ^1H спектроскопии (п. 8.4.7).

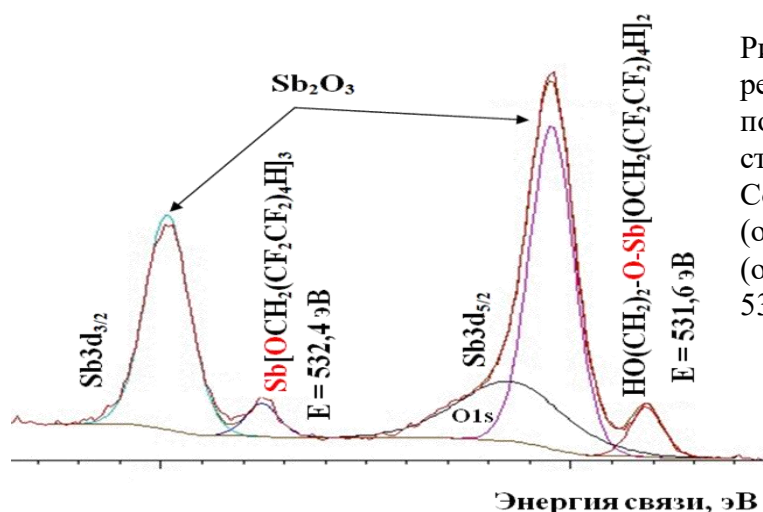


Рисунок 25 – Sb3d РФЭС спектр реакционной массы, подвергнутой поликонденсации (280 °С, 1 мм рт. ст., 30 мин).

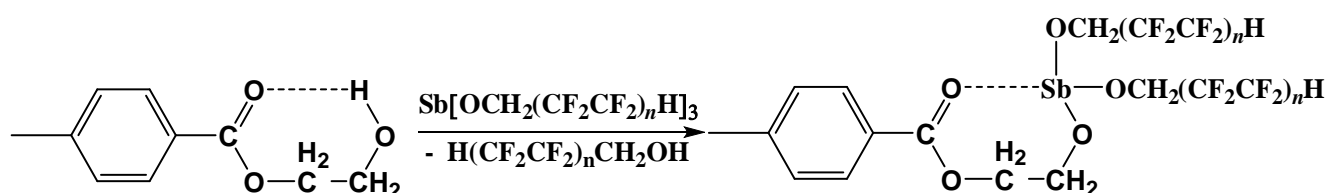
Содержание $\text{Sb}[\text{OCH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{H}]_3$ (образуется *in situ*) $1,1 \cdot 10^{-1}$ % масс. (от взятого Sb_2O_3). На 40 мин сигнал 531,6 эВ не идентифицируется.

Таблица 47 – Влияние химического строения полифторированного спирта на степень его превращения в реакции с триоксидом дисурьмы (280 °С, 1 ч)¹

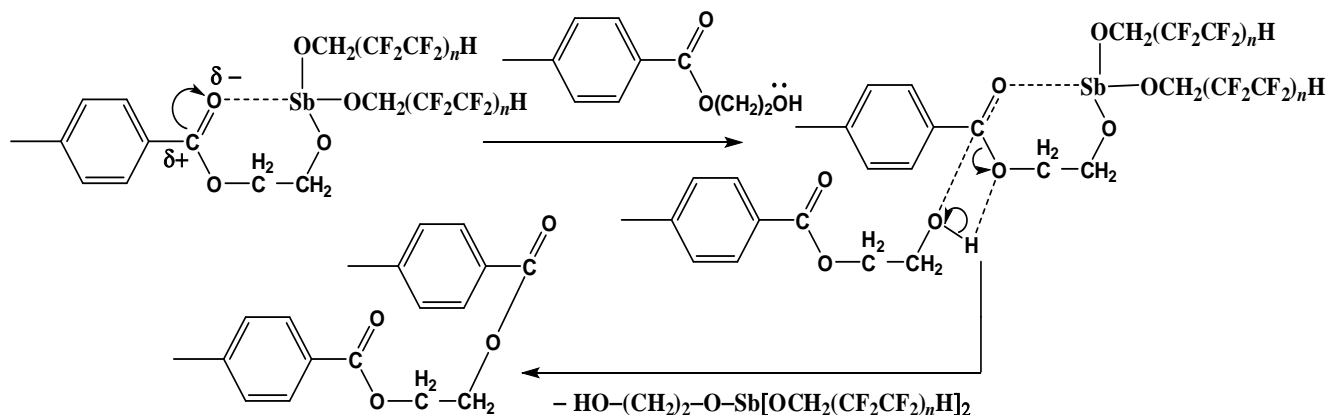
Степень теломеризации спирта	Степень превращения спирта, %	Выход фторалколюлята сурьмы(III) от взятого спирта, %
$n = 1$	50	43
$n = 2$	63	55
$n = 3$	70	61
$n = 4$	81	74

¹ реакционная масса первоначально подвергалась УЗ диспергированию (40 кГц) в течение 2,5 ч.

Дальнейшее каталитическое влияние образовавшегося *in situ* фторалколюлята сурьмы(III) связано с формированием промежуточной структуры хелатного типа (выигрыш энергии составляет 31 ккал/моль при $n = 4$), в которой сурьма координационно связана с атомом кислорода карбонильной группы эфира, и последующим высвобождением полифторированного спирта:



Формирование такой активированной полярной хелатной структуры облегчает дальнейшее образование эфира, способствуя повышению молекулярной массы продукта:



Далее при взаимодействии с молекулой полифторированного спирта смешанного алкоглята $\text{HO}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{Sb}[\text{OCH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{H}]_2$, образование которого было подтверждено спектрально (531,6 эВ, относительная интенсивность и полная ширина линии на половине высоты составляют соответственно 0,02 и 1,36), происходит регенерирование $\text{Sb}[\text{OCH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{H}]_3$ и этиленгликоля.

Таблица 48 – Особенности олигомеризации бис(2-гидроксиэтил)терефталата в присутствии 0,5 % масс. фторсодержащих добавок (280 °С, 1 мм рт. ст., 1 ч, 0,1 % масс. Sb_2O_3)

Модифицирующая добавка	Соотношение спиртовой / алколятной фаз в модификаторе, % об. (РСА)	Образование in situ $\text{Sb}[\text{OCH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{H}]_3$, % масс. от взятого Sb_2O_3 (РФЭС)	Число мономерных звеньев в олигоэтилен-терефталате*
$\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}(40\%)\text{-ММТ}$	65/35	$1,1 \cdot 10^{-1}$	8–12
$\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}(40\%)\text{-ММТ}$	0/100	$0,8 \cdot 10^{-2**}$	5–9

* по совокупным данным криоскопии и гель-проникающей хроматографии. При одновременном введении 0,1 % масс. Sb_2O_3 и 0,5 % масс. $\text{Sb}[\text{OCH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{H}]_3$ число мономерных звеньев в продукте составляло 4–8; ** в C1s спектре реакционной массы, подвергнутой поликонденсации, на 30 мин регистрируется сигнал 290,3 эВ («связанный» спирт/носитель) с относительной интенсивностью 0,01 и полной шириной линии на половине высоты 1,08.

Методами квантовой химии были проанализированы элементарные стадии каталитического процесса поликонденсации бис(2-гидроксиэтил)терефталата с

участием Sb_2O_3 , $\text{Sb}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, $\text{Sb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{Sb}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_3$, $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и модифицирующей системы, включающей Sb_2O_3 , полифторированный спирт $n = 4$, иммобилизованный на ММТ, $\text{Sb}[\text{OCH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{H}]_3$ (образуется *in situ*). Максимальный суммарный выигрыш энергии при введении указанной модифицирующей системы на 44,1 ккал/моль больше, чем при использовании других известных катализаторов.

3.2 Модификация гетероцепных полимеров на стадии их переработки композициями на основе полифторированных спиртов и монтмориллонита

Химическое строение полифторированного спирта является одним из определяющих факторов, обуславливающим возможность дезинтеграции частиц органоминеральной модифицирующей добавки в полимерной матрице. Однако другим сопутствующим фактором является температура, при которой была получена эта добавка, т. е. соотношение спиртовой и алкогольной фаз. Смешением композиции на основе полифторированных спиртов и ММТ с расплавом гетероцепного полимера были сформованы ПКА, ПЭТФ пленки и нити, а также блочные образцы. Установлено, что при фиксированном содержании (10 % масс.) полифторированного спирта в глине способность к дезинтеграции ее частиц, в условиях совмещения расплава полимера с фторсодержащей добавкой, в зависимости от степени n спирта $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$, изменяется (возрастает) в ряду: $n = 4 > n = 2 > n = 6 > n = 5 > n = 3 > n = 1$. Эта же закономерность наблюдается и при других концентрациях полифторированного спирта в ММТ равных 5, 12 и 15 % масс., включая исследования сколов блочных полимерных образцов (рисунок 26). При этом исходный алюмосиликат распределен в объеме полимерной матрицы в виде агломератов (рисунок 27).

При элементном анализе (информационная глубина исследования не более 3 нм) полученных фторсодержащих композиционных ПКА, ПЭТФ и полиуретанов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии был обнаружен фтор (рисунок 28).

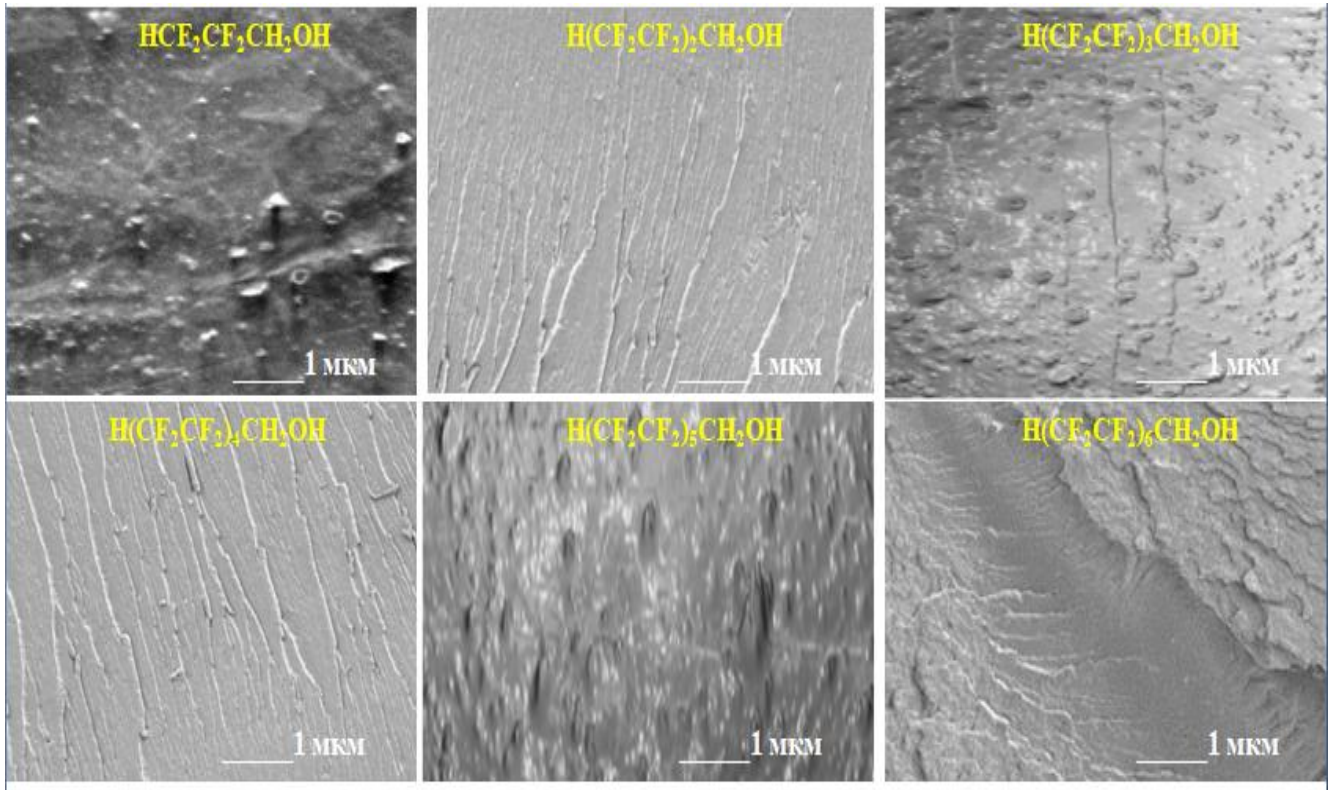


Рисунок 26 – Влияние химического строения полифторированного спирта на характер распределения частиц 1 % масс. $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}(10\%)$ –ММТ в ПКА. На микрофотографиях (сканирующая электронная микроскопия) представлена микроструктура сколов блочных образцов поликапроамида, полученных смешением расплава с фторсодержащей добавкой.

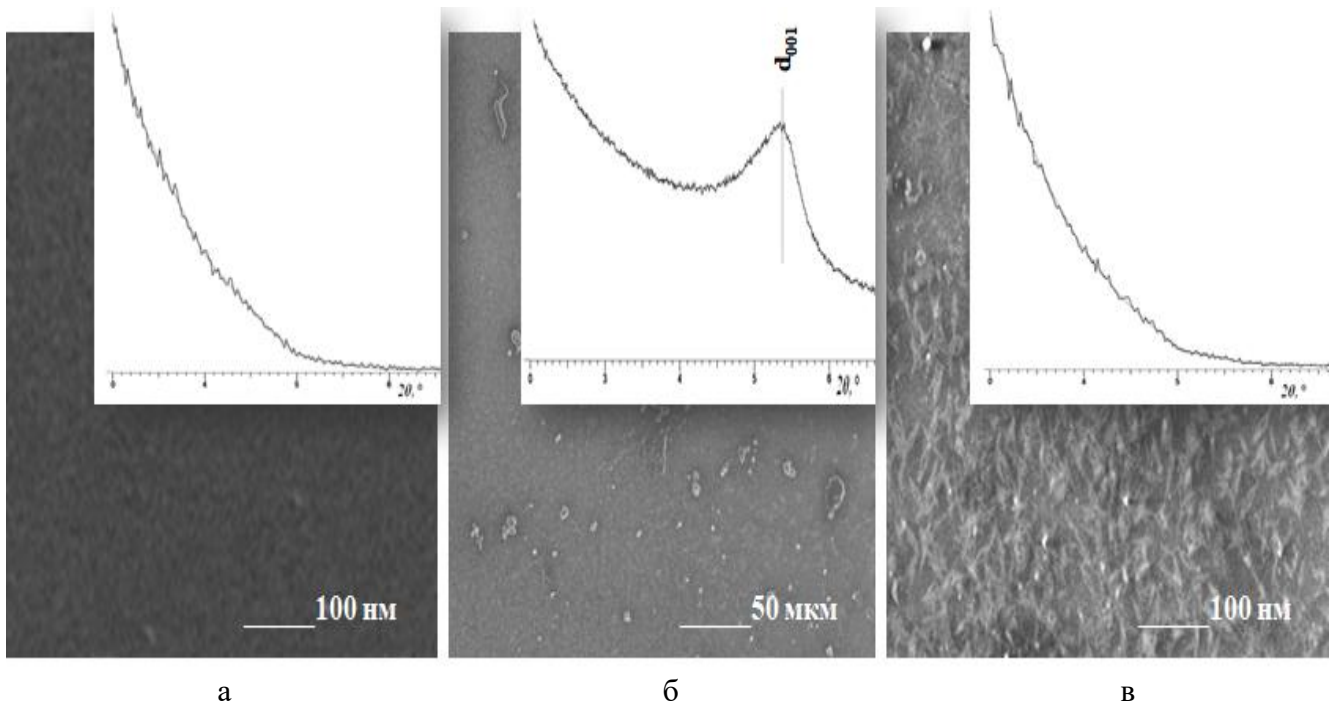


Рисунок 27 – Микрофотографии (сканирующая электронная микроскопия) срезов с неориентированных пленок ПЭТФ, полученных смешением расплава с фторсодержащей добавкой: а – исходная пленка; б – пленка, содержащая 0,5 % масс. ММТ; в – пленка, содержащая 0,5 % масс. $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}(10\%)$ –ММТ. Во вставке – малоугловые дифрактограммы (геометрия Брэгга-Брентано, «на отражение»).

Разложение фотоэлектронных F1s и C1s спектров позволило выявить энергетическую неоднородность представленных линий, при анализе которых установлено, что фтор в полученных полимерных композитах представлен не только в виде органоминеральных комплексов полифторированного спирта с ММТ, но и «свободном» состоянии спирта (вне комплексов с глиной), а также в виде фторалкильных фрагментов в составе макромолекул, причем все указанные структуры в значительной степени ассоциированы водородной связью.

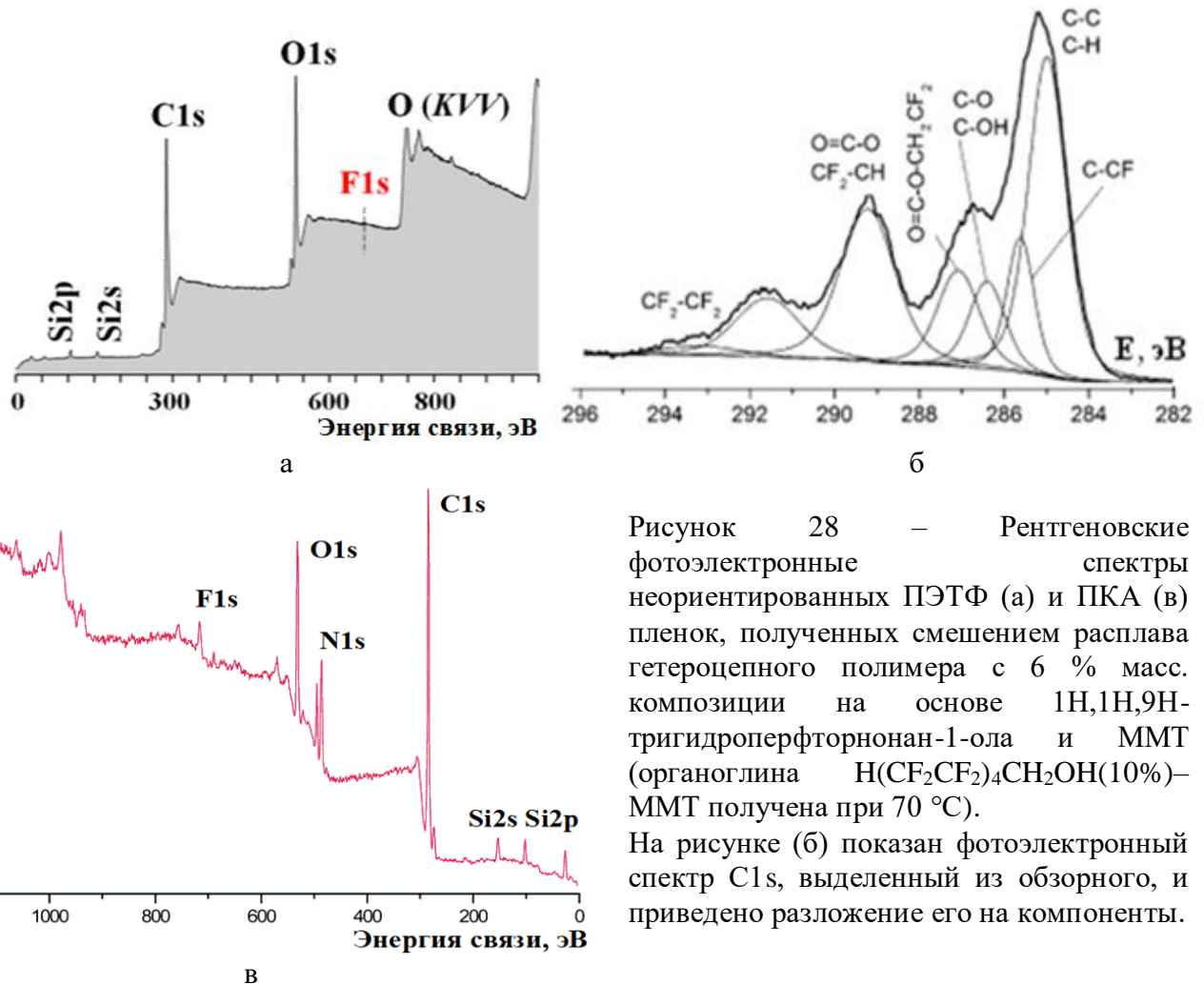


Рисунок 28 – Рентгеновские фотоэлектронные спектры неориентированных ПЭТФ (а) и ПКА (в) пленок, полученных смешением расплава гетероцепного полимера с 6 % масс. композиции на основе 1Н,1Н,9Н-тригидроперфторнонан-1-ола и ММТ (органоглина Н(CF₂CF₂)₄CH₂OH(10%)–ММТ получена при 70 °С).

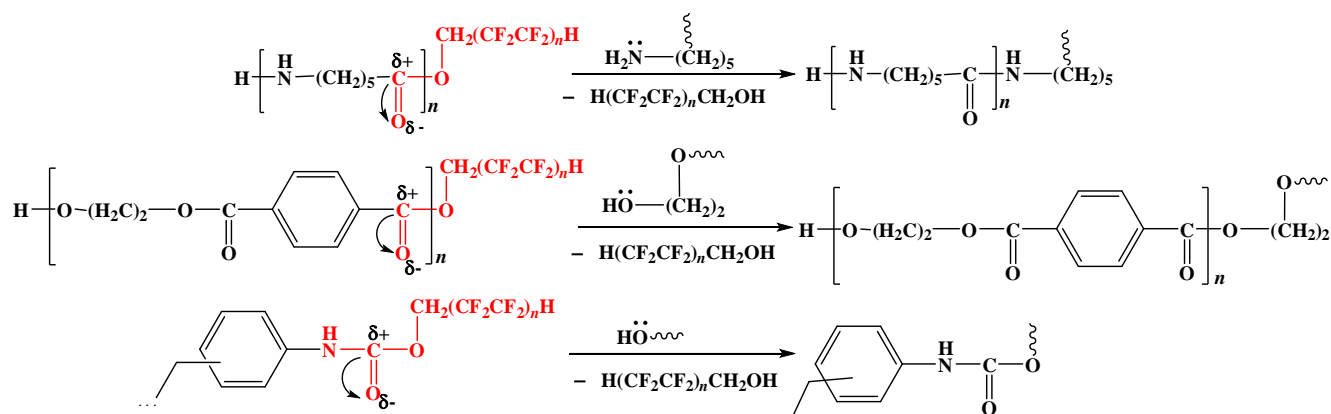
На рисунке (б) показан фотоэлектронный спектр C1s, выделенный из обзорного, и приведено разложение его на компоненты.

При количественном анализе (по совокупным данным фотоэлектронных спектров F1s, C1s, O1s и N1s, выделенных из обзорного) образцов фторсодержащих полиэфирных и полиамидных композитов (эксфолиированные композиты), модифицированных 6 % масс. Н(CF₂CF₂)₄CH₂OH(10%)–ММТ и

$\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}(10\%)$ –ММТ, было установлено следующее содержание (принимая за 100 % об. всю имеющуюся в органоглине спиртовую фазу) «свободного» полифторированного спирта и продуктов его взаимодействия с макромолекулами матричного полимера:

полиэфирные композиты		полиамидные композиты	
$\sim\text{C}(=\text{O})\text{--O--CH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{H}$	5,5 %	$\sim\text{C}(=\text{O})\text{--O--CH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{H}$	1 %
$\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}$ «свободный»	17 %	$\sim\text{HN--CH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{H}$	4 %
		$\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}$ «свободный»	18,3 %
$\sim\text{C}(=\text{O})\text{--O--CH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{H}$	19,7 %	$\sim\text{C}(=\text{O})\text{--O--CH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{H}$	12 %
$\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}$ «свободный»	2,8 %	$\sim\text{HN--CH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{H}$	48 %
		$\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}$ «свободный»	3,4 %

Введение $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2$ –фрагментов в группы $\sim\text{C}(=\text{O})\text{--O}$ – (ПКА, ПЭТФ) и $\sim\text{HN--C}(=\text{O})\text{--O}$ – (полиуретаны) увеличивает положительный заряд на атоме углерода карбонильной группы (по данным квантово-химического исследования *ab initio*, в среднем, на $\Delta\delta = 0,014\text{--}0,019$), способствуя ее атаке неподеленной парой электронов азота аминогруппы (при структурообразовании ПКА) или кислорода гидроксильной группы соседней молекулы (при структурообразовании ПЭТФ, полиуретанов), приводя к повышению молекулярной массы продукта и регенерации полифторированного спирта:



Таким образом, установлены закономерности влияния химического строения полифторированного спирта, иммобилизованного на ММТ, продуктов его взаимодействия с этим носителем (спиртовая, алкоголятная фазы), морфологии

адсорбционных слоев во внутрислоевых пространствах глины, на способность данного модификатора к дезинтеграции его слоистой структуры до единичных монослоев в полимерной матрице (на стадии получения, переработки полимеров). Выявлено, что композиции на основе полифторированных спиртов с четной степенью теломеризации и ММТ обладают более выраженной способностью (особенно со спиртом $n = 4$) к образованию эксфолиационных структур. Показано, что в условиях совмещения рассматриваемого модификатора с ПКА, ПЭТФ и полиуретанами наблюдается частичное высвобождение молекул полифторированных спиртов с внутрислоевых пространств носителя и последующее их участие в физико-химических процессах, которые совокупно оказывают синергетическое влияние на повышение молекулярной массы продуктов в условиях олиго- и полимеризации, а также на формирующуюся надмолекулярную структуру фторсодержащих полимерных композиционных материалов.

4 Взаимосвязь формируемой надмолекулярной структуры модифицированных гетероцепных полимеров и химического строения композиции на основе полифторированных спиртов и монтмориллонита

Формируемая надмолекулярная структура ПКА, ПЭТФ и полиуретанов под влиянием композиции на основе полифторированных спиртов и ММТ является одним из ключевых элементов, оказывающих непосредственное влияние на физико-химические свойства и направления практического применения разработанных полимерных материалов. Условия формирования образцов (быстрое или медленное охлаждение расплава, приготовление раствором методом и т. д.) также способствуют изменению структурно-морфологических характеристик (степени кристалличности, плотности аморфной фазы) рассматриваемых гетероцепных полимеров [304–308].

Поликапроамидные материалы. Для ПКА характерно наличие разнообразных морфологических форм (α , β , γ , δ), доля которых зависит от его предыстории, а идентификация осуществляется различными инструментальными методами [306, 309–318]. Дифрактограммы полиамидных образцов представлены доминирующими рефлексами $2\theta = 20^\circ$ и $2\theta = 24^\circ$ (размеры кристаллитов 70 \AA), относящиеся к кристаллической модификации с моноклинной ячейкой (α -форма с параметрами $a = 9,56 \text{ \AA}$, $b = 17,24 \text{ \AA}$, $c = 8,01 \text{ \AA}$ и $\beta = 67,5^\circ$ [316]) с плоской растянутой конформацией цепей типа зигзаг, наложенных на широкое аморфное гало с центром тяжести $2\theta = 20^\circ$ (рисунок 29).

Дифракционная линия 002 определяется параллельным наложением водородносвязанных слоев друг на друга, линия 200 соответствует упорядоченности вдоль кристаллографической оси a (вдоль оси c водородных связей нет), а рефлекс 202 чувствителен к взаимным ориентациям соседним водородносвязанных слоев. Совокупное соотношение интенсивностей всех компонент связано со средней ориентацией макромолекул в образце.

Введение полифторированного спирта, иммобилизованного на ММТ, оказывает существенное влияние на фазовый состав ПКА (нитей, пленок,

блочных образцов), приводя к перераспределению интегральных интенсивностей (наблюдается рост интенсивности, сужение линий) рефлекса 200 и дублета 002/202, соответствующих α -форме (текстурирование). Другим важным изменением является индуцирование образования γ -формы $2\theta = 22^\circ$ (размеры кристаллитов достигают 19 \AA , параметры $a = 4,79 \text{ \AA}$, $b = 4,79 \text{ \AA}$, $c = 16,70 \text{ \AA}$ и $\alpha = 60^\circ$, $\beta = 90^\circ$ и $\gamma = 90^\circ$ [309, 310, 312, 314, 318]), характеризующейся укороченным периодом идентичности вдоль оси макромолекул, и которая может быть представлена, как структурой с водородносвязанными $\sim\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{N}\sim$ макромолекулами, лежащими в слоях, составленных из параллельных цепей (слоевое строение), так и структурой, все цепи в пределах кристаллической области являются параллельными, а водородные связи образуют пространственную сетку (сетчатое строение).

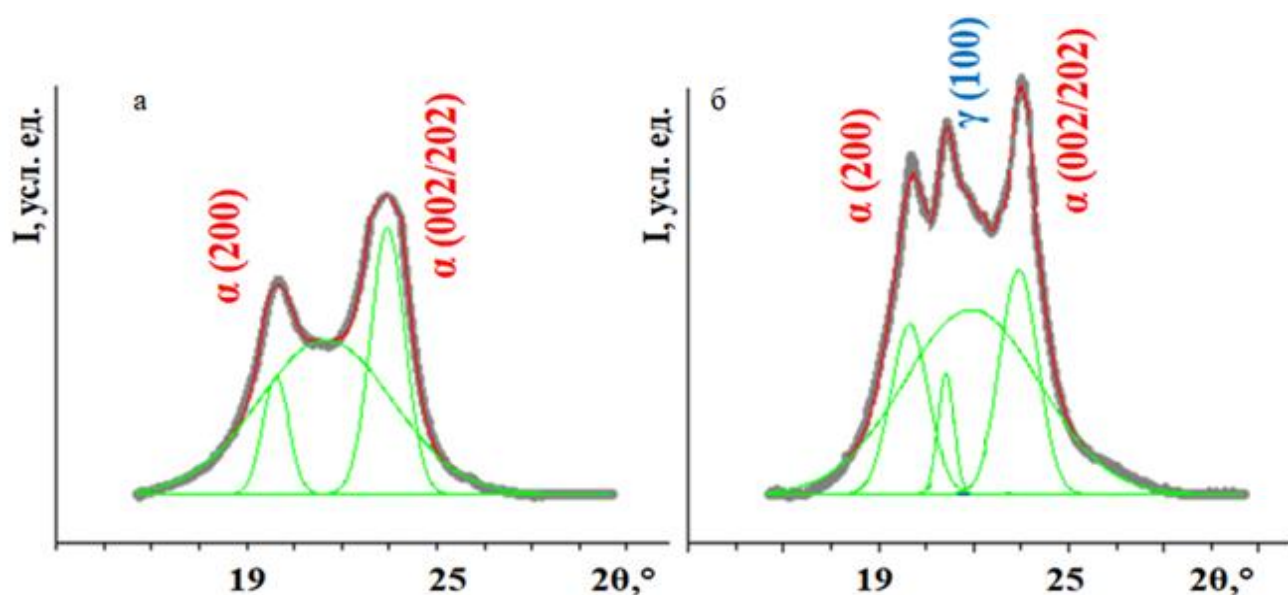


Рисунок 29 – Дифрактограммы неориентированных монофиламентных ПКА нитей (геометрия Брэгга-Брентано «на отражение»): а – исходная нить; б – нить, содержащая 0,1 % масс. $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}(40\%)\text{-MMT}$. Линейная плотность нити 573 текс.

Количественный анализ содержания полиморфных форм в ПКА в зависимости от химического строения модифицирующей добавки (степени теломеризации спирта, соотношения спиртовой и алкоголятной фаз в органоглине) приведен в таблице 49. Результаты фазового рентгеноструктурного анализа свидетельствуют о том, что полифторированный спирт способствуют кристаллизации ПКА преимущественно в α -форме, в то время как частицы ММТ,

напротив, кристаллизации в γ -форме (на дифрактограммах рефлекс d_{001} отсутствует), приводя к характерному изменению структурно-морфологических особенностей поверхности образцов, полученных смешением в расплаве (рисунок 30, таблица 50). Конечное соотношение между полиморфными формами в модифицированном ПКА определяется химическим строением полифторированного спирта, структурой образующихся адсорбционных слоев в галереях слоистого алюмосиликата (включая соотношение спиртовой и алкоголятной фаз), а также физико-химическими превращениями на межфазной границе «модификатор – макромолекула», определяющих свойства конечного материала [319].

Таблица 49 – Фазовый состав неориентированных ПКА пленок, полученных смешением расплава с 0,1 % масс. $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}$ –ММТ

Содержание полифторированного спирта в глине, % масс.						
¹	0	10	20	40 ²	40 ³	40 ⁴
Фазовый состав гетероцепного полимера, % об.						
$\alpha = 22$	$\alpha = 10;$ $\gamma^* = 54$	$\alpha = 33;$ $\gamma^* = 11$	$\alpha = 36;$ $\gamma = 12$	$\alpha = 40;$ $\gamma = 12$	$\alpha = 29;$ $\gamma^* = 43$	$\alpha = 31;$ $\gamma^* = 28$

¹ исходный ПКА; ² соотношение фаз в органоглине, % об.: спиртовая 65, алкоголятная 35; ³ органоглина получена при 200 °С: алкоголятная фаза ~ 100 % об.; ⁴ 0,1 % масс. $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{OH}$ –ММТ, соотношение фаз, % об.: спиртовая 52, алкоголятная 48. Во всех случаях, если не оговорено, модифицирующая добавка получена при 70 °С. γ – гексагональная форма; γ^* – метастабильная псевдогексагональная форма (индексы 001, 002, 020/220).

Возрастание содержания гексагональной γ -формы при введении композиции на основе 1Н,1Н,9Н-тригидропепторнонан-1-ола и ММТ в ПКА обусловлено наличием сильного межфазного взаимодействия на границе «модификатор – макромолекула» (подобные изменения в фазовом составе ПКА наблюдались авторами работ [320–328] при получении полиамидных нанокompозитов, содержащих слоистые силикаты, аллотропные формы углерода), что, например, не достигается модифицированием полиамида только полифторированными спиртами (без ММТ), описанное в работе [138, 140, 272].

По данным атомно-силовой микроскопии исходная ПКА пленка представлена сферолитными структурами, состоящими из фибрилл с толщиной в горизонтальной плоскости порядка 9–110 нм, а во фронтальной 1–27 нм. Для пленок, содержащих композиции на основе полифторированных спиртов с

нечетной степени теломеризации, наблюдается реорганизация структуры поверхности полимера – диаметр сферолитов уменьшается с 9100 (исходный ПКА) до 2400 нм (ПКА, содержащий композицию на основе спирта $n = 3$), снижается их высота, а сами сферолиты становятся менее совершенными и более плоскими.

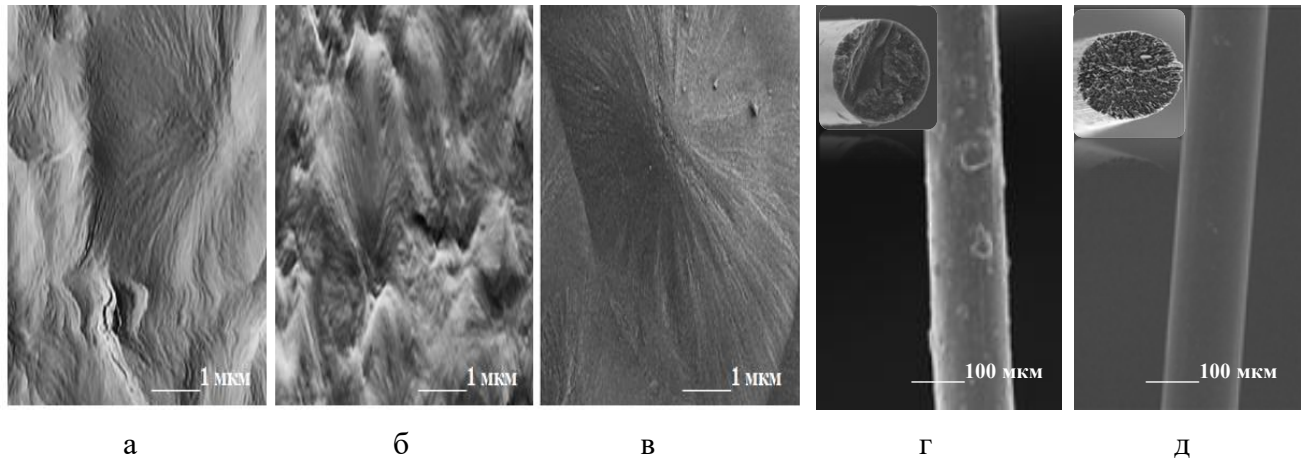


Рисунок 30 – Надмолекулярная структура неориентированных ПКА пленок (а–в) и нитей (г, д) (по данным сканирующей электронной микроскопии): а – исходная пленка, б – пленка, содержащая 0,5 % масс. $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}(10\%)$ –ММТ; в – пленка, содержащая 0,5 % масс. $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}(10\%)$ –ММТ; г – исходная нить; д – нить, содержащая 0,1 % масс. $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}(10\%)$ –ММТ. Во вставке (г) и (д) представлены поперечные срезы мононитей.

Таблица 50 – Количественная оценка морфологических характеристик ПКА пленок, модифицированных 0,5 % масс. $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}(10\%)$ –ММТ [модификатор получен при различных температурах]

Степень теломеризации спирта	Соотношение спиртовой / алголятной фаз в модификаторе, % об.	Данные АСМ		Морфология ²	Уровень межфазной адгезии ³
		Средний диаметр сферолитов, нм	Высота сферолитов, нм		
– ¹	–	9100	860–1800	–	–
$n = 1$ [70 °С]	82/18	6900	800–1100	Эксфолированный композит	6,1
$n = 3$ [70 °С]	71/29	2400	80–590	Эксфолированный композит	8,4
$n = 4$ [70 °С]	65/35	10500	890–2400	Эксфолированный композит	12,0
$n = 4$ [200 °С]	0/100	2800	85–640	Микрокомпозит	5,7
$n = 6$ [70 °С]	45/55	7200	820–1750	Эксфолированный композит	10,5
– ⁴	–	2100	85–520	Интеркалированный композит	5,2

¹ исходный ПКА; ² обобщенные данные малоуглового рентгеновского рассеяния и электронной микроскопии; ³ квантово-химический расчет (ab initio, методика расчета приведена в экспериментальной части диссертации): для системы ПКА + 0,05 % масс. $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}$ (без ММТ) уровень межфазной адгезии 4,4; ⁴ ПКА, модифицированный 0,5 % масс. ММТ.

Для ПКА композитов, включающих полифторированные спирты с четной теломеризацией (особенно $n = 4$), характерна бо́льшая степень структурного совершенства формируемых надмолекулярных образований. Наряду со сферолитами обнаруживаются также глобулярные формы диаметром 60–110 нм.

Метод ЯМР твердого тела является ценным дополнением к рентгеноструктурному анализу, поскольку позволяет изучать роль молекулярной динамики макромолекул (релаксационные процессы) в создании надмолекулярной структуры ПКА [329–332]. Для образца модифицированного полиамида спектр ЯМР ^1H (рисунок 31), записанный при комнатной температуре в форме первой производной сигнала поглощения, представлен широкой линией с экстремумом при 7,1 Гс, что объясняется многоцентровыми протонодонорными и протоноакцепторными взаимодействиями (схемы 4.1 и 4.2) в макромолекулярной системе (с участием цепей аморфной и кристаллической фазы), которые оказывают влияние на положение, например, характеристических полос поглощения (наблюдается смещение в более низкочастотную область) в ИК-Фурье спектрах (таблица 51).

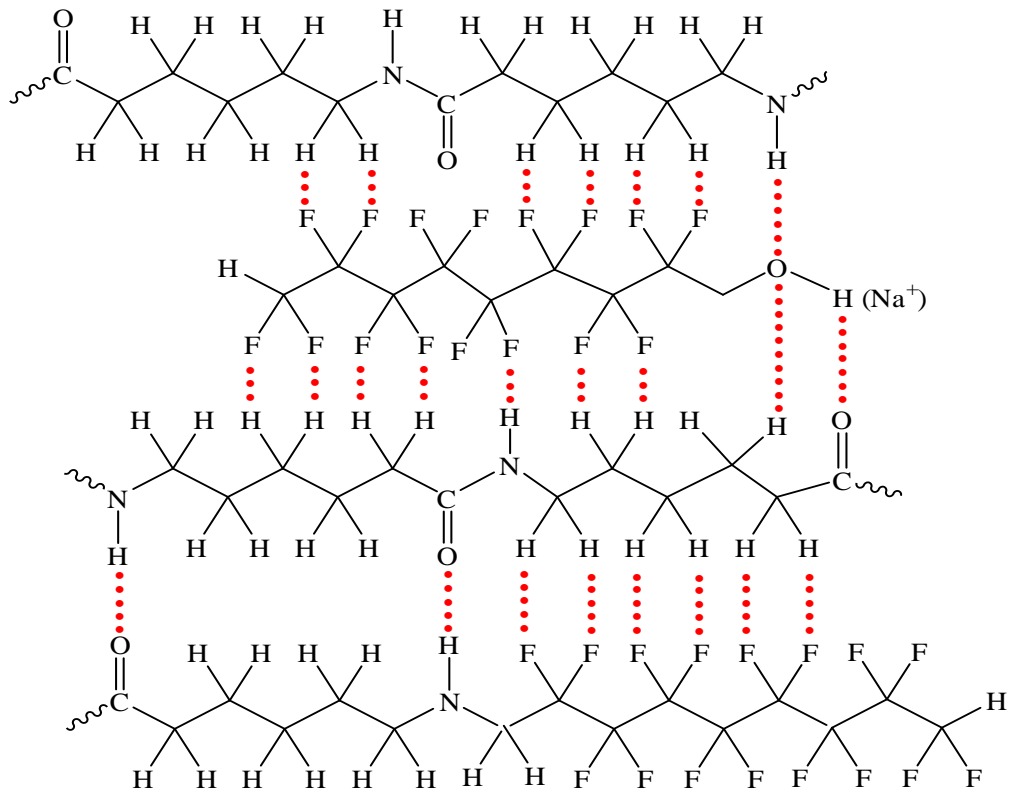


Схема 4.1.

Таблица 51 – Положение и характеристика некоторых полос поглощения в ИК-Фурье спектрах неориентированных ПКА пленок, модифицированных 0,1 % масс. $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}(40\%)\text{-ММТ}$ (в скобках приведены данные рамановской спектроскопии)¹

Образец ПКА	Колебания
Модификация ПКА на стадии его получения ²	
исходный	$\nu(\text{N-H}) = 3285 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{as}(\text{CH}_2) = 2932 \text{ см}^{-1}$, $\nu_s(\text{CH}_2) = 2860 \text{ см}^{-1}$, амид I 1634 см^{-1} , амид II 1535 см^{-1} , амид III 1202–1261 см^{-1} , амид IV 929–1029 см^{-1} , амид V 679 см^{-1} , (амид VI 524–573 см^{-1}), (амид VII 224–293 см^{-1})
модифицированный	$\nu(\text{N-H}) = 3271 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{as}(\text{CH}_2) = 2920 \text{ см}^{-1}$, $\nu_s(\text{CH}_2) = 2843 \text{ см}^{-1}$, амид I 1627 см^{-1} , амид II 1528 см^{-1} , амид III 1201–1244 см^{-1} , амид IV 928–1010 см^{-1} , амид V 670 см^{-1} , (амид VI 523–568 см^{-1}), (амид VII 223–283 см^{-1})
Модификация ПКА на стадии его переработки ³	
исходный	$\nu(\text{N-H}) = 3288 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{as}(\text{CH}_2) = 2933 \text{ см}^{-1}$, $\nu_s(\text{CH}_2) = 2862 \text{ см}^{-1}$, амид I 1637 см^{-1} , амид II 1534 см^{-1} , амид III 1201–1265 см^{-1} , амид IV 933–1027 см^{-1} , амид V 678 см^{-1} , (амид VI 523–570 см^{-1}), (амид VII 221–294 см^{-1})
модифицированный	$\nu(\text{N-H}) = 3265 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{as}(\text{CH}_2) = 2915 \text{ см}^{-1}$, $\nu_s(\text{CH}_2) = 2840 \text{ см}^{-1}$, амид I 1624 см^{-1} , амид II 1521 см^{-1} , амид III 1200–1240 см^{-1} , амид IV 926–1010 см^{-1} , амид V 664 см^{-1} , (амид VI 520–561 см^{-1}), (амид VII 221–280 см^{-1})

¹ исследовались методами ИК-Фурье спектроскопии МНПВО (глубина анализируемого слоя $\sim 0,5$ мкм) и рамановской спектроскопии ультрамикротомные срезы толщиной 2 мкм с полимерных пленок, полученных литьевым прессованием полиамидного порошка (скорость охлаждения 2 град·мин⁻¹). Исходные образцы не содержали добавок композиции полифторированного спирта и ММТ;

² гидролитическая полимеризация 100 масс. ч. ϵ -капролактама в присутствии 1 масс. ч. дистиллированной воды, 0,1 масс. ч. 2,4,6-трифторбензойной кислоты и 0,1 % масс. фторсодержащей органоглины $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}(10\%)\text{-ММТ}$ (характеристика продукта приведена в таблице 43 главы 3, п. 3.1.2.2);

³ полимерные образцы получены смешением расплава ПКА и ММТ с иммобилизованным полифторированным спиртом.

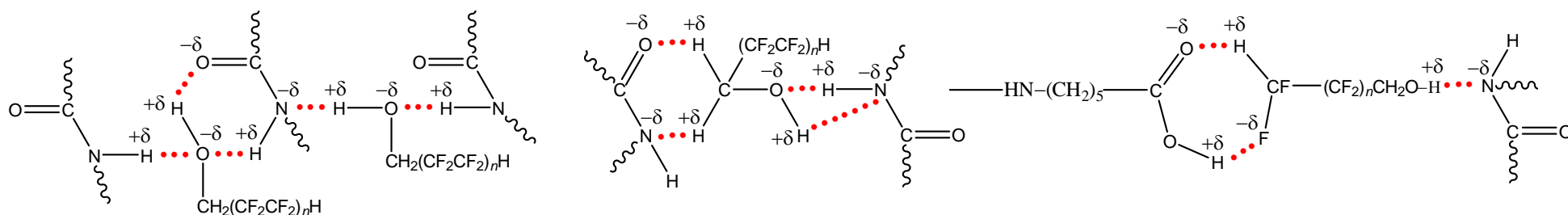


Схема 4.2.

На приведенной выше схеме показаны полиассоциативные взаимодействия с участием макромолекул ПКА, молекул полифторированных спиртов и продуктов их взаимодействия с ММТ (фторированные алкоголяты металлов), продуктов алкоголиза полифторированным спиртом амидных групп ПКА. Образование алкоголятов металлов и продуктов N-полифторалкилирования было подтверждено методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и рассмотрено ранее в главах 2 и 3 соответственно.

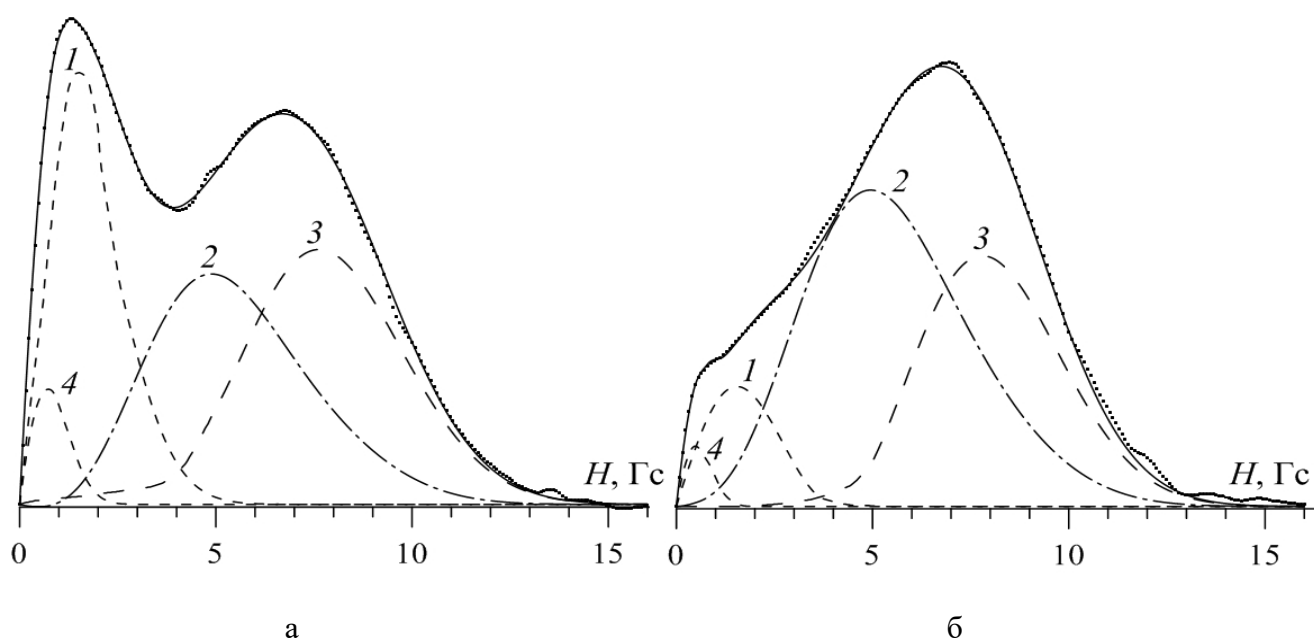
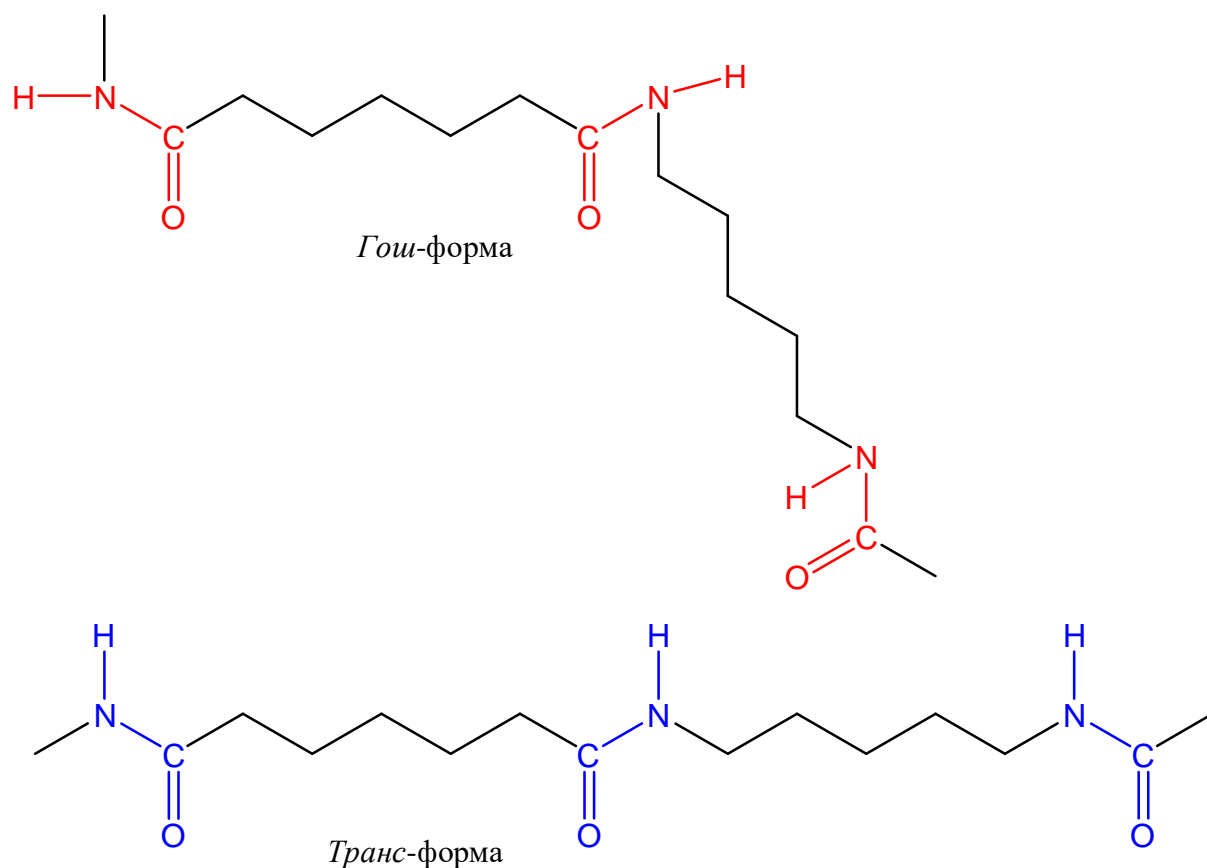


Рисунок 31 – Экспериментальные (точки) и рассчитанные (сплошная линия) спектры ЯМР ^1H твердого тела (половина линии производной) неориентированных монофиламентных нитей ПКА: а – исходная нить; б – нить, содержащая 0,7 % масс. $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}(40\%)$ –ММТ (содержание в органоглине спиртовой фазы составляло 65 % об., алкоголятной фазы 35 % об.). Показано разложение экспериментальных спектров на составляющие от протонов (модифицированный метод Бергмана [333], согласно которому линия от протонов практически неподвижных фрагментов описывается экспериментальным спектром при низкой температуре): 1 – в цепях с высокой сегментальной подвижностью; 2 – в цепях с ограниченной подвижностью; 3 – в «жестких» цепях; 4 – в молекулах остаточной воды и НО-групп глины. H – магнитное поле.

Анализ резонансной линии показал, что она может быть выражена суммой преимущественно четырех характерных компонент с различной интенсивностью, площадью сигналов и максимумами при $\sim 0,5, 1,5, 5,0$ и $7,8$ Гс. Подобные линии наблюдались авторами работы [334] при изучении волокон ПКА с помощью метода ЯМР ^1H широких линий.

Как было показано в таблице 49, модификация ПКА композицией на основе 1Н,1Н,9Н-тригидроперфторнонан-1-ола и ММТ (органоглина получена при 70 °С) способствует кристаллизации данного гетероцепного полимера в гексагональной γ -форме (содержание 12 % об.), в то время как введение органоглины, полученной при 200 °С, приводит к кристаллизации полиамида в метастабильной псевдогексагональной γ^* -форме (содержание 43 % об.), которая обладает низкой степенью упорядоченности в азимутальных поворотах звеньев цепи в плоскости, перпендикулярной оси цепей, и представлена преимущественно *гош*-конформациями [304, 306, 309, 310, 312]:



Из сопоставления формы линии спектров, записанных при температуре -150 °С (рисунок 32), когда «заморожены» все внутренние движения фрагментов полиамидной структуры, следует, что внесение фторсодержащей добавки в состав данного гетероцепного полимера практически не оказывает существенного влияния на вид спектра ЯМР (с учетом сигналов протонов ММТ и полифторированного спирта). С ростом температуры происходит о частичное

«размораживание» сегментальной подвижности, что в спектрах ЯМР проявляется в возникновении и росте интенсивности узкой линии 1. Как видно, модифицирование ПКА полифторированным, иммобилизованным на ММТ, сопровождается трансформацией формы сигнала ЯМР ^1H .

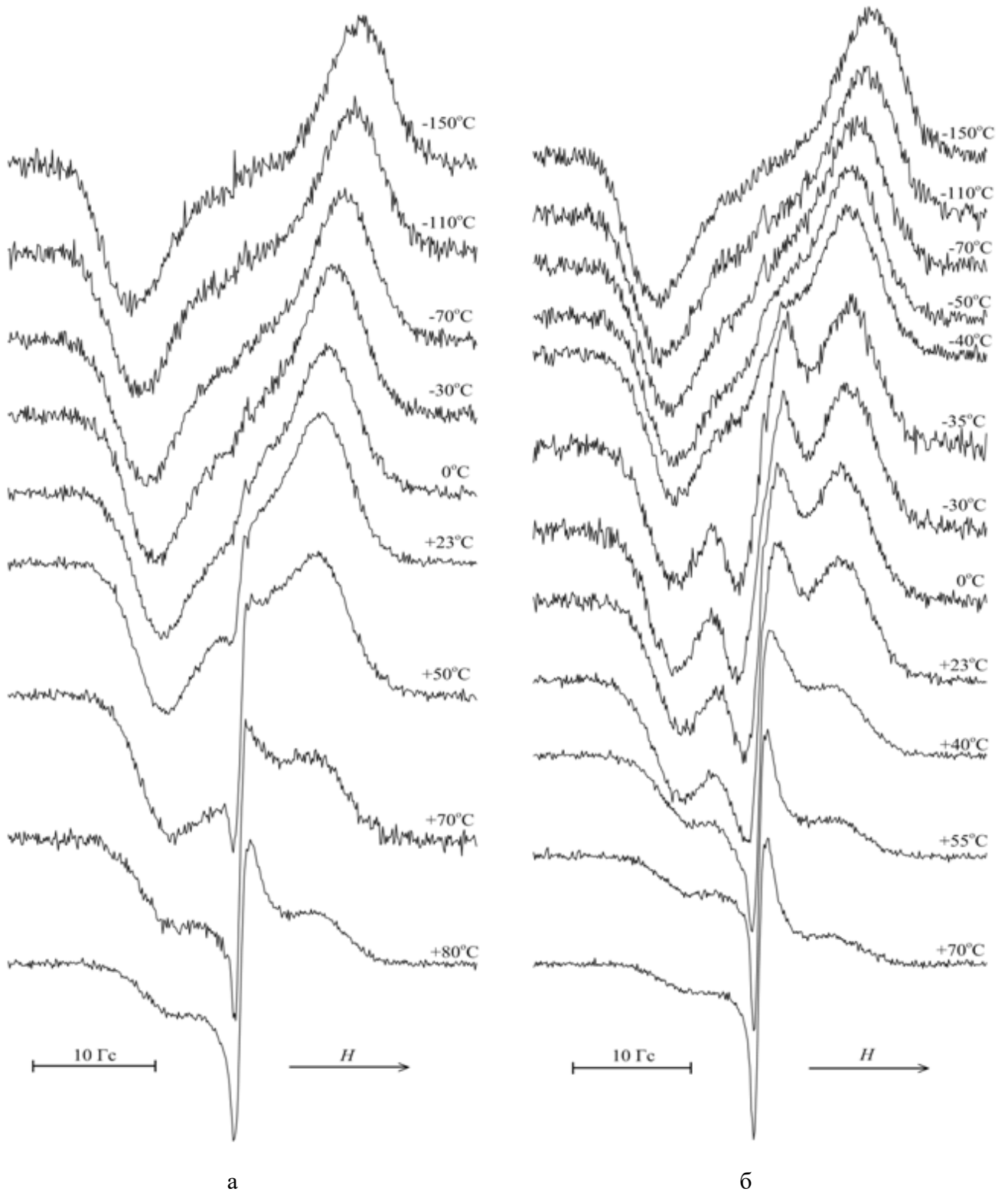


Рисунок 32 – Температурные зависимости первых производных сигналов ЯМР ^1H исходного ПКА (а) и модифицированного (б) 0,7 % масс. $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}(40\%)$ –ММТ (содержание в органоглине алкоголятной фазы составляло ~ 100 % об.).

Важно отметить, что реорганизация структуры модифицированного ПКА (в случае кристаллизации в метастабильной γ^* -форме) проявляется в более низкой температуре возникновения сегментальной подвижности макромолекул (перегиб на кривой изменения ширины интегрального сигнала на рисунке 32 при $-40\text{ }^\circ\text{C}$) по сравнению с таковой для исходного ПКА ($+20\text{ }^\circ\text{C}$) (рисунок 33). Кроме того, по спектрам ЯМР с увеличением температуры фиксируется рост интенсивности и самой узкой линии 1, характерной для протонов, находящихся в полостях и дефектах упаковки макромолекул ПКА.

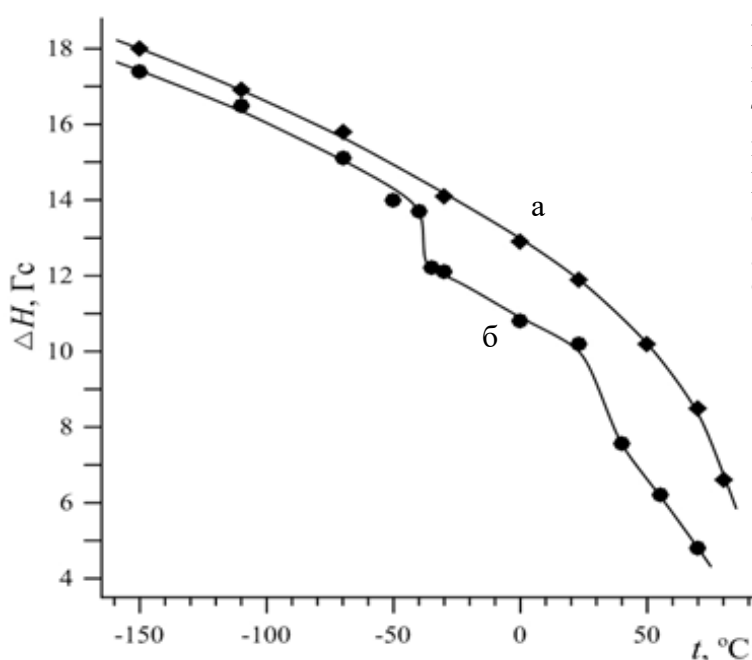


Рисунок 33 – Зависимость ширины интегральной линии ЯМР ^1H от температуры для исходного (а) и модифицированного (б) 0,7 % масс. $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}(40\%)\text{-ММТ}$. Содержание в органоглине алкоголятной фазы составляло $\sim 100\%$ об.

По температуре начала резкого сужения спектров ЯМР была оценена энергия активации начала такой подвижности по формуле Уо-Федина [335, 336] $E_a (\text{эВ}) = 1,61 \cdot 10^{-3} \cdot T(\text{K})$, которая составила 0,38 эВ (при $T = 233\text{ K}$). Для образца исходного ПКА такая оценка является весьма приблизительной ($\sim 0,50\text{ эВ}$) вследствие монотонного характера изменения ширины линии ЯМР.

Изменения в полиморфном составе ПКА при введении композиций на основе полифторированных спиртов и ММТ были проанализированы методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). На температурных зависимостях теплового потока при нагревании образцов отчетливо проявляются (1-й и 2-й нагрев) признаки изменения полиморфного фазового состава

полиамида с характерным перераспределением площадей между пиками плавления α - и γ -кристаллических форм (рисунок 34). Для пленок ПКА, модифицированного ММТ (без полифторированного спирта), эти значения составляют 219°C и 213°C соответственно.

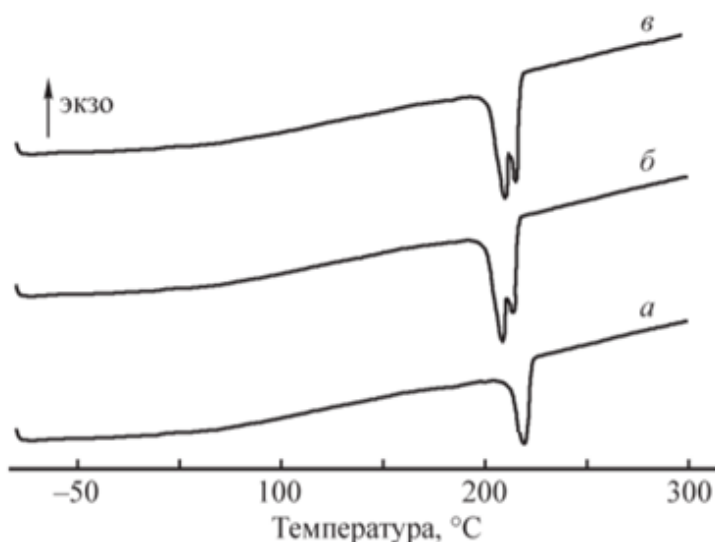


Рисунок 34 – Термограммы ДСК неориентированных ПКА пленок (первый нагрев, скорость нагрева 10 град·мин⁻¹). Пленка: а – исходная, б – содержащая 0,5 % масс. ММТ (без полифторированного спирта), в – содержащая 0,5 % масс. Н(CF₂CF₂)₄CH₂OH(40%)–ММТ (органоглина получена при 70 °С).

Термограмма ДСК фторсодержащего композиционного ПКА отличается некоторым изменением базовой линии и появлением дополнительных слабовыраженных пиков рекристаллизации при 185–192°C γ - и α -форм, а также пиков плавления при 210°C (плавление кристаллитов γ -модификации) и 224–229°C (плавление ламелей α -кристаллической модификации).

Данные калориметрии свидетельствуют о целом ряде существенных концентрационно зависимых изменений в надмолекулярной структуре образующегося фторсодержащего полимерного композита (по сравнению с исходным полимером) – наблюдается рост степени кристалличности и возрастание температуры стеклования, связанные с переориентацией структурных элементов и снижением сегментальной подвижности макромолекулярной цепи (таблица 52).

По данным динамического механического анализа полимерных пленок (трехточечный изгиб с базой 10 мм, среда воздух, скорость нагрева 4 град·мин⁻¹, частота приложения силы 0,1 Гц) введение 0,5 % масс. органоглины Н(CF₂CF₂)₄CH₂OH(40%)–ММТ способствует расширению температурного

интервала стеклования (данные по модулю потерь/модулю упругости): 60–80 °С (исходный ПКА) и 55–95 °С (фторсодержащий композиционный ПКА). Сопоставляя данные ДСК и динамического механического анализа, можно заключить, что наблюдается общая тенденция возрастания температуры стеклования и расширения ее интервала.

Таблица 52 – Результаты калориметрического исследования неориентированных пленок ПКА, модифицированных $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}(40\%)$ –ММТ (органоглина получена при 70 °С)

Показатель	Содержание модификатора, % масс.					
	Отсутствует	0,1	0,3	0,5	0,7	1,0
Степень кристалличности ¹ , %	28	35	38	42	37	31
Температура стеклования, °С	40	43	45	47	46	44
Температура кристаллизации, °С	184	187	189	192	190	188

¹ При расчете степени кристалличности величину энтальпии плавления полностью кристаллического ПКА принимали равной 240 Дж·г⁻¹, являющейся средней между энтальпией плавления α - и γ -кристаллических полиморфных модификаций со значениями 241 и 239 Дж·г⁻¹ соответственно.

Полифторированные спирты, иммобилизованные на ММТ носителе, способствуют гетерогенной нуклеации (частицы фторсодержащей органоглины выступают в качестве внешних зародышей структурообразования, облегчая формирование кристаллитов γ -формы), о чем свидетельствует увеличение температуры кристаллизации в процессе охлаждения полимерных композитов. Таким образом, данные калориметрии ДСК демонстрируют важную взаимосвязь между полиморфизмом и процессами кристаллизации и плавления.

Характер изменения температуры текучести ПКА, при которой происходит интенсивное скольжение макромолекул друг относительно друга, под влиянием вводимого модификатора является концентрационно зависимым, и наибольшее ее возрастание наблюдается при содержании органоглины 0,5 % масс. (таблица 53).

Таблица 53 – Результаты определения температуры текучести (ошибка в определении не превышала $\pm 2^\circ\text{C}$) блочного ПКА, модифицированного $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}(40\%)$ –ММТ (органоглина получена при 70 °С)

Показатель	Содержание модификатора, % масс.					
	Отсутствует	0,1	0,3	0,5 ¹	0,7	1,0
Температура текучести (начало), °С	215	219	223	227	222	218

¹ При таком же содержании в полимерной матрице ММТ (без иммобилизованного полифторированного спирта) температура текучести составляет 205 °С. Введение полифторированных спиртов (без ММТ), полифторалкиловых эфиров ϵ -аминокапроновой кислоты в ПКА приводит к снижению величины температуры текучести [139, 272].

Мезоморфная β -форма, имеющая решетку с параметрами $a = b = 4,80 \text{ \AA}$ и $\gamma = 120^\circ$ (средняя периодичность цепи близка к $0,835 \text{ нм}$, водородные связи образуются вдоль линий в направлениях 100 , 010 и $1\bar{1}0$), включающая неупорядоченные конформации и практически не отличающаяся в смысле полноты образования водородных связей от α - и γ -форм [337–338], а также δ -форма (содержит большое количество групп не вовлеченных в образование водородных связей и имеет наиболее неупорядоченную структуру [304, 306]), в исследуемых ПКА образцах рентгенографически не идентифицируются.

Полиэтилентерефталатные материалы. В отличие от ПКА, который относится к числу легко кристаллизующихся гетероцепных полимеров, в условиях быстрого охлаждения расплава ПЭТФ, удается получить аморфные полиэфирные материалы. Методом калориметрии ДСК выявлено, что дезинтегрированные частицы ММТ с иммобилизованным полифторированным спиртом, способны оказывать на ПЭТФ матрицу (как и в случае полиамида) гетерогенный нуклеационный эффект, о чем свидетельствует увеличение температуры кристаллизации в процессе охлаждения (формование полиэфирной нити происходило на выходе из экструдера с помощью круглой фильеры и последующим охлаждением струей воздуха) (рисунок 35).

Рентгеноструктурный анализ в геометриях Брэгга-Брентано «на отражение» (дает информацию о структурных элементах, ориентированных перпендикулярно плоскости образца) и Дебая-Шеррера «на просвет» (дает информацию о структурных элементах, ориентированных параллельно плоскости образца) позволил оценить модифицирующее влияние композиции на основе полифторированного спирта и ММТ на процесс формирования кристаллической и аморфных фаз ПЭТФ (рисунок 36 (1)). Следует отметить, что дифрактограммы исходной и модифицированной полиэфирных нитей схожи: в них доминируют три узких дифракционных пика с индексами 010 , 110 и 100 , соответствующих триклинной структуре [306, 307, 339–341], наложенные на широкое аморфное гало.

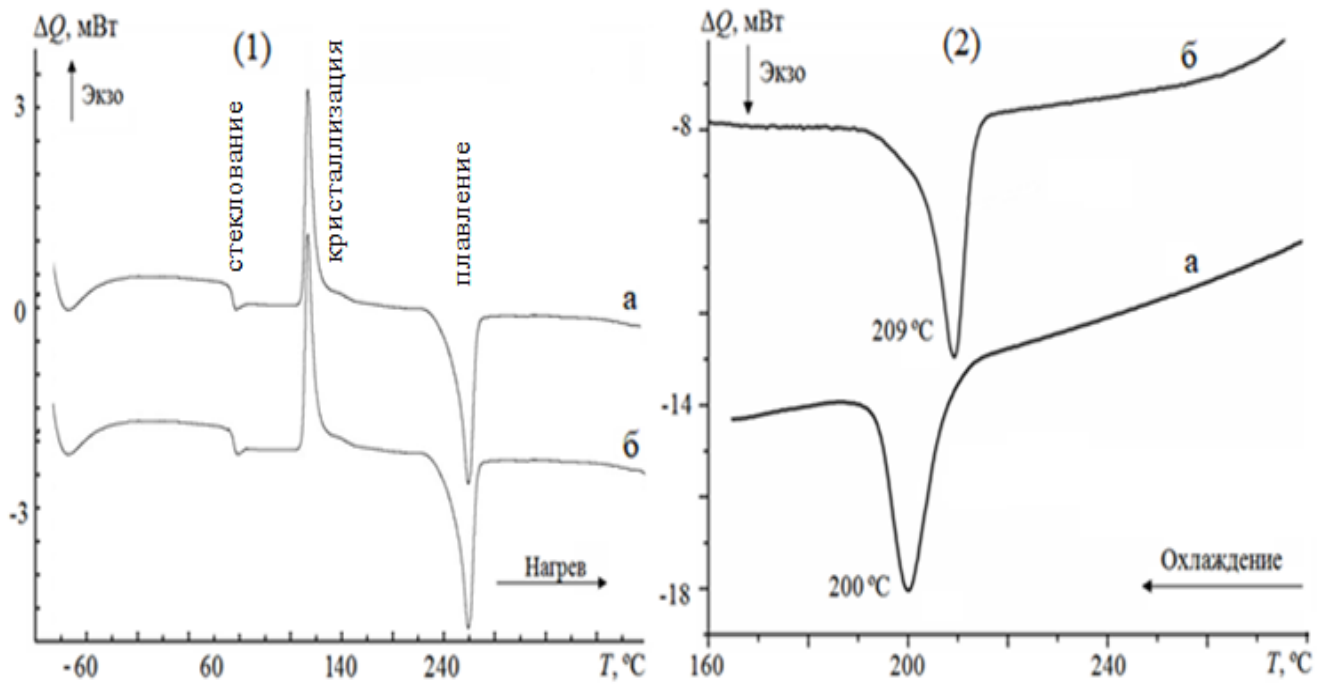


Рисунок 35 – Термограммы ДСК образцов ПЭТФ: (1) – гранулы; (2) – неориентированные монофиламентные нити (694 текс): а – исходный полиэфир; б – полиэфир, полученный смешением расплава с 4 % масс. $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}(40\%)\text{-ММТ}$. Q – тепловой поток, T – температура.

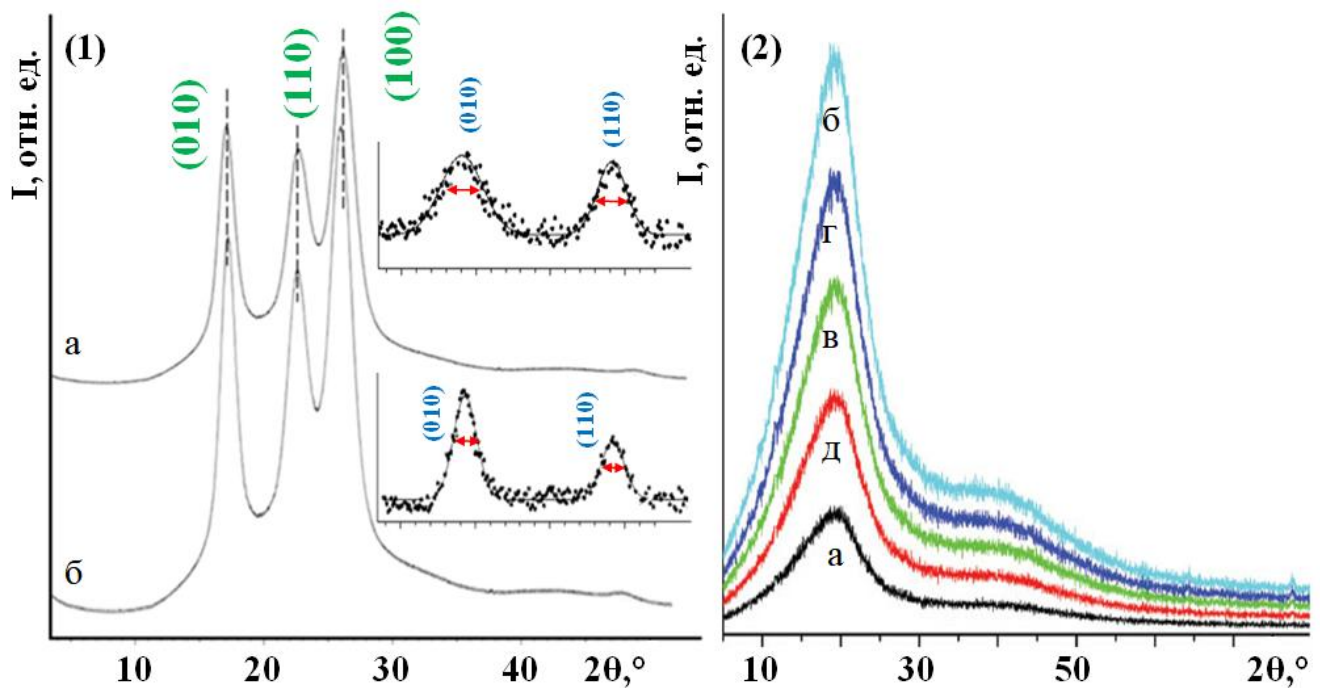


Рисунок 36 – Дифрактограммы полиэфирных образцов: (1) – ориентированные нити (линейная плотность 180 текс), геометрия «на просвет»; (2) – неориентированные пленки, геометрия «на отражение». а – исходный ПЭТФ; б – содержит $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}(40\%)\text{-ММТ}$; в – содержит $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{OH}(33,3\%)\text{-ММТ}$; г – содержит $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}(22,3\%)\text{-ММТ}$; д – содержит $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}(14,8\%)\text{-ММТ}$. Концентрация модификатора в полимерных образцах составляет 4 % масс. Во вставке – профильный анализ дифрактограмм с горизонтальной ориентацией нитей.

Несмотря на схожесть, дифрактограммы фторсодержащих нитей проявляют ряд отличий от исходного ПЭТФ. В частности, наблюдается повышение интегральной интенсивности рефлексов во всех трех кристаллографических направлениях при соответствующем сужении дифракционных линий (разность полной ширины пиков на половине высоты для модифицированного полиэфира по сравнению с исходным образцом составляет $2,2^\circ$). Сужение рефлексов связано с увеличением размеров упорядоченной области в соответствующем кристаллографическом направлении. Введение композиции на основе полифторированного спирта $n = 4$ и ММТ обеспечивает возрастание степени кристалличности ориентированных нитей с 32 % (исходный полимер) до 46 %.

Для аморфных ПЭТФ пленок, полученных литьевым прессованием с последующей закалкой в ванне с тающим льдом, установлена взаимосвязь интенсивности аморфного гало ($2\theta = 19,9^\circ$; $2\theta = 40^\circ$) с химическим строением полифторированного спирта, иммобилизованного на ММТ носителе (рисунок 36 (2)). Спирты с четной степенью теломеризации ($n = 4$, $n = 2$) оказывают более выраженное влияние (возрастает интенсивность аморфного гало, изменяется интервал его углов, центр тяжести гало смещается в сторону малых углов дифракции) на состояние аморфной фазы, чем спирты с нечетной степенью ($n = 3$, $n = 1$).

Основной причиной, приводящей к изменению ближнего порядка в расположении цепей аморфной фазы ПЭТФ (наблюдается снижение структурной неоднородности аморфной фазы), является не только армирующий эффект, обусловленный присутствием частиц фторорганоглины, но и участие молекул полифторированных спиртов, выделяющихся в процессе интеркаляции макромолекулярных цепей матричного полимера во внутрислоевые пространства ММТ, в химических и физико-химических превращениях в макромолекулярной системе (глава 3, п. 3.1.3 и п. 3.2).

Полифторированные спирты, обладая двумя протонодонорными Н–CF₂– и НО–группами, склонны к многоцентровым ассоциативным взаимодействиям, концентрируются преимущественно в аморфных областях гетероцепного

полимера (в рамановских и ИК-Фурье спектрах фторсодержащих неориентированных ПКА нитей наблюдается падение интенсивности линий в области $2500\text{--}2000\text{ см}^{-1}$ и исчезновение полосы 3298 см^{-1} , относящихся к кластерам воды со структурой гексагонального льда [342–344]), формируя плотноупакованные структуры, и способствуя изменению стереохимического строения звеньев макромолекулярных цепей, гибкости и подвижности их структурных элементов (рисунок 37, таблица 54).

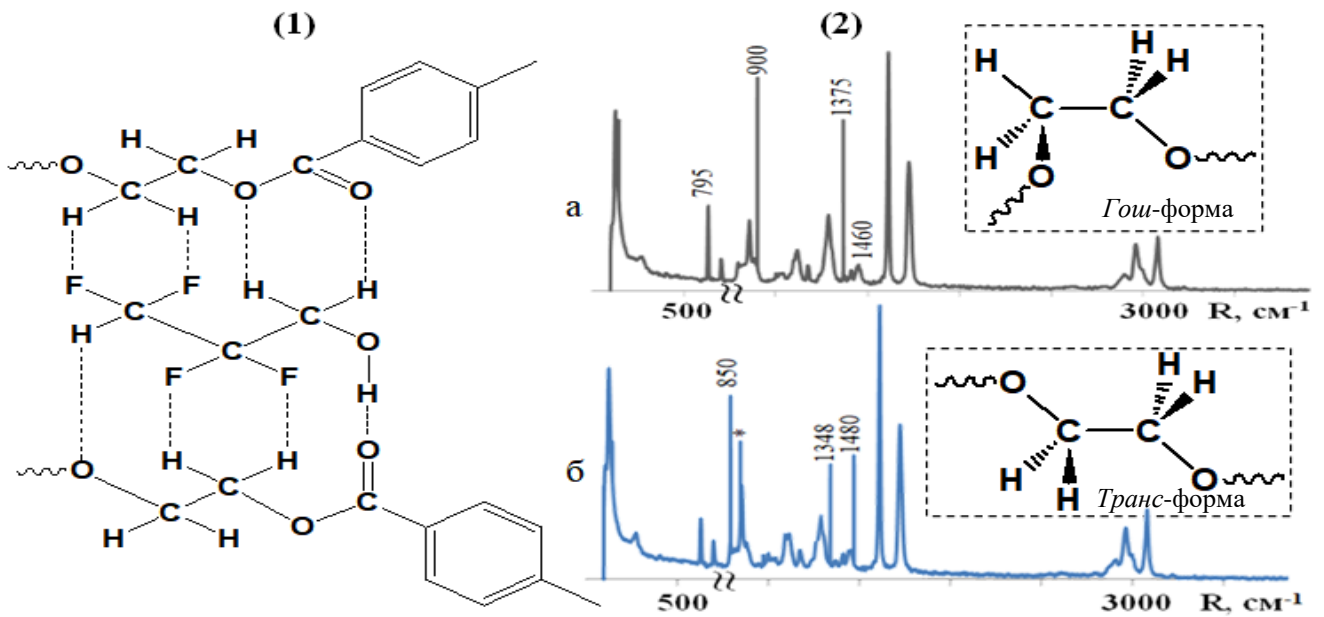


Рисунок 37 – Схема полиассоциативного взаимодействия между макромолекулами ПЭТФ и полифторированным спиртом (1) и рамановские спектры (2) неориентированных ПЭТФ пленок: а – исходная пленка; б – пленка, полученная смешением расплава полимера с 0,1 % масс. $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}(40\%)\text{--MMT}$. R – рамановский сдвиг.

Таблица 54 – Обобщенные данные калориметрии ДСК и динамического механического анализа неориентированных монофиламентных ПЭТФ нитей, модифицированных 4 % масс. $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}(40\%)\text{--MMT}$

Образец ПЭТФ	Данные ДСК ¹		Данные ДМА ($\text{tg}\delta\text{--T}$) ²			Уровень межфазной адгезии ⁶
	Температура стеклования, °C	Температура кристаллизации, °C	Релаксационный переход (пик)			
			γ^3	β^4	α^5	
исходный	66	200	-41	46	74	–
фторсодержащий	72	209	-36	50	81	9,2

¹ скорость нагревания $5\text{ град}\cdot\text{мин}^{-1}$, скорость охлаждения $2\text{ град}\cdot\text{мин}^{-1}$, выдержка при 300 °C (аргон) после первого цикла нагрева 10 мин ; ² частота 1 Гц (испытания на растяжение), скорость нагревания $2\text{ град}\cdot\text{мин}^{-1}$; ³ характеризует вращательное движение неполярных метиленовых $\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--}$ групп *гош*- и *транс*-конформаций (преимущественно) и полярных эфирных групп аморфной фазы при охлаждении; ⁴ характеризует колебательные и вращательные движения метиленовых групп $\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--}$ и ароматического ядра в аморфной фазе (преимущественно) и дефектных областях кристаллической фазы; ⁵ температура стеклования; ⁶ квантово-химический расчет. Описание релаксационных переходов приводится в соответствии с работами [345–350].

ЯМР ^1H спектры твердого тела исходного и модифицированного полиэфирных образцов имеют ряд отличительных особенностей (рисунок 38). Спектр ПЭТФ представлен широкой линией с шириной на полувысоте $\Delta H(1/2) = 39\,000$ Гц, интенсивной узкой центральной линией $\Delta H(1/2) = 2700$ Гц с химическим сдвигом $\delta_1 = 6,5$ м. д. и линией средней интенсивности с $\delta_2 = 3,4\text{--}3,5$ м. д.

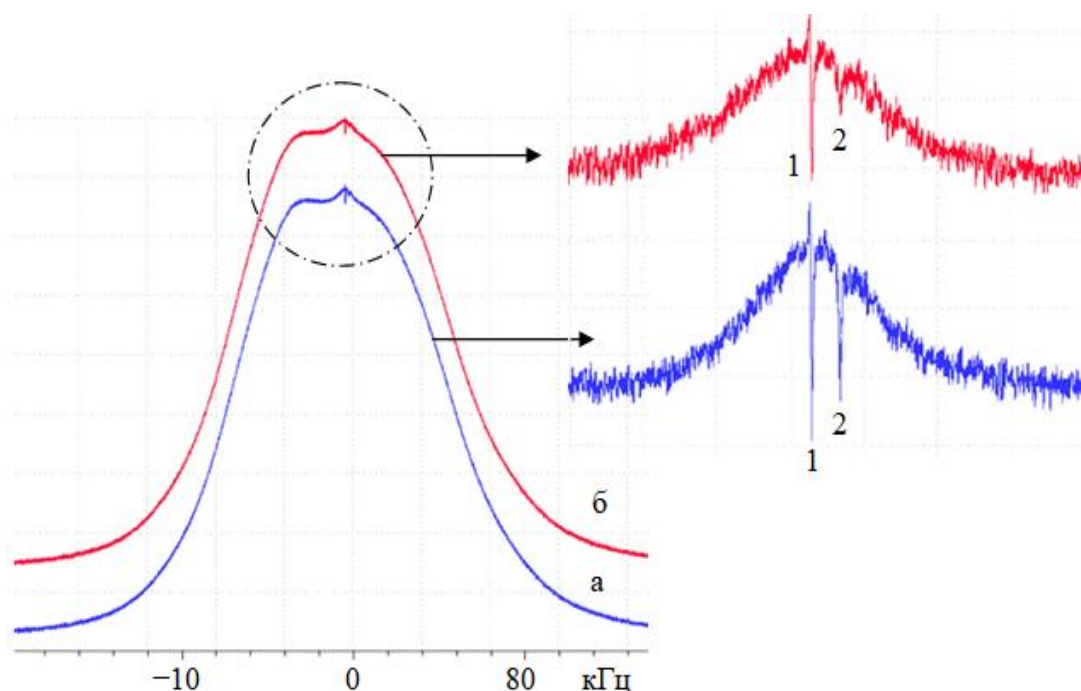
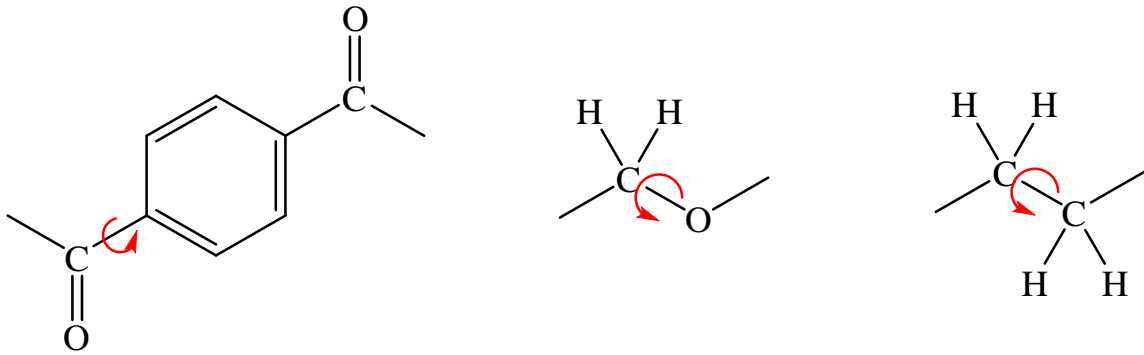


Рисунок 38 – Резонансные линии ЯМР ^1H твердого тела (300,13 МГц) измельченных гранул исходного ПЭТФ (а) и модифицированного (б) 0,1 % масс. $\text{NCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (14,8%)–ММТ (содержание спиртовой фазы в органоглине составляло 82 % об., а алкоголятной 18 % об.).

Несмотря на то, что модифицирование сложного полиэфира композицией на основе 1Н,1Н,3Н-тригидроперфторпропан-1-ола и ММТ не приводит к существенному изменению формы линии (характерно лишь ее частичное сужение и повышение интенсивности ЯМР сигнала), в тоже время наблюдается снижение интенсивности узких линий и смещение положения сигналов до $\delta_1 = 6,9$ м. д. и $\delta_2 = 3,7\text{--}3,8$ м. д., обусловленное изменением сегментальной подвижности фрагментов макромолекулярной цепи, вовлеченных в многоцентровые протонодонорные и протоноакцепторные взаимодействия с фторсодержащим модификатором:



Если принять интегральную интенсивность суммарного сигнала за 100 %, то интегральная интенсивность центральной узкой линии составляет 0,28 % для исходного образца менее 0,22 % для модифицированного образца.

Спектры ЯМР высокого разрешения в твердом теле на ядрах ^{19}F (рисунок 39) фторсодержащих полиэфирных композитов, регистрация которых осуществлялась при вращении под магическим углом, представлены доминирующей синглетной линией средней интенсивности с химическим сдвигом близким к $\delta \approx -122$ м. д., которую авторы работ [351–358] наблюдали при теоретических и экспериментальных спектральных исследованиях перфторированных алканов, политетрафторэтилена и его композитов.

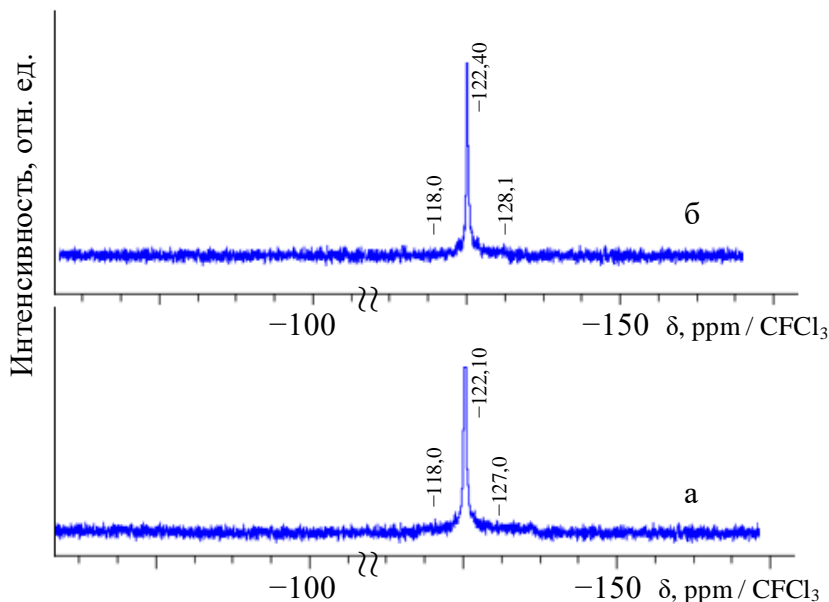
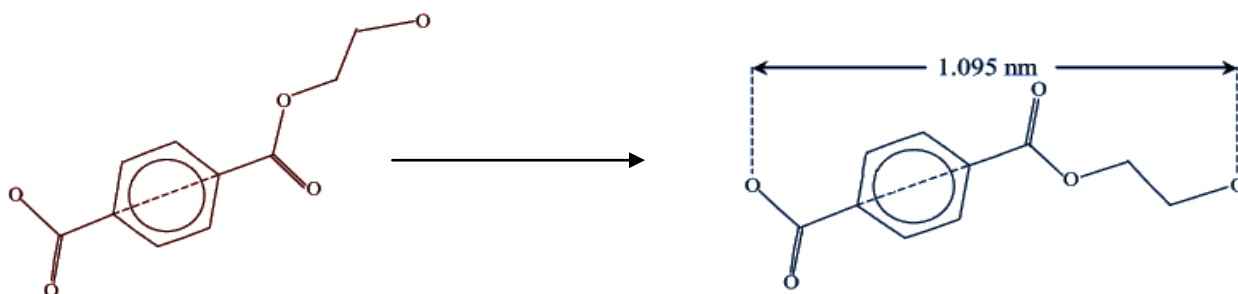


Рисунок 39 – Спектры MAS ЯМР ^{19}F (400 МГц) ПЭТФ, модифицированного 6 % масс. $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{OH}$ (61,5%)–ММТ: а – модификация полимера на стадии его получения; б – модификация на стадии переработки полимера (смешение в расплаве).

Данная линия (как и слабой интенсивности пики слева и справа от этой линии) соответствует сигналу от CF_2 -групп [353, 354], составляющих основу перфторуглеродной цепи фторорганической компоненты применяемого

модификатора, что не позволяет детально по спектрам ЯМР ^{19}F оценить специфику влияния на структуру сложного полиэфира композиции на основе полифторированного спирта и ММТ.

Поворот вокруг связи $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ обуславливает существование двух ротационных изомеров – *транс*- и *гаиш*-конформеров гликольного фрагмента [306, 307, 340, 341, 359–361]. Кристаллическую фазу ПЭТФ образуют звенья с *транс*-конформацией (полосы 850, 1348 и 1480 см^{-1}), а аморфная неориентированная фаза представлена преимущественно неупорядоченными *гаиш*-изомерами (полосы 900, 1375 и 1460 см^{-1}). Модифицирующее влияние композиции на основе полифторированного спирта и ММТ заключается в переходе молекулярного звена в *транс*-конформацию (по данным квантово-химического исследования (*ab initio*, расчет для конденсированного состояния) элементарное звено в *транс*-конформации в ПЭТФ, модифицированном композицией на основе 1Н,1Н,9Н-тригидроперфторнонан-1-ола и ММТ, имеет длину 1,095 нм и соответствует наиболее вытянутой форме):



а также изменении симметрии дизамещенного ароматического ядра, вращающегося вокруг связи $\text{O}-\text{CH}_2$ (полоса 975 см^{-1} валентных колебаний связи $\text{C}-\text{O}$ *транс*-конформации, помечена звездочкой; снижение интенсивности полосы 795 см^{-1} , связанной с полносимметричными колебаниями ароматического кольца), являющихся одними из условий кристаллизации ПЭТФ [306, 307, 340, 341, 359–361], и которые способствуют формированию упаковки макромолекул без образования значительных пустот.

Полиуретановые материалы. Данные рамановской спектроскопии, ЯМР ^1H твердого тела и ИК-Фурье спектроскопии совокупно свидетельствуют о

многоцентровых полиассоциативных взаимодействиях между макромолекулами рассматриваемых гетероцепных полимеров, и композициями на основе полифторированных спиртов и ММТ, приводящих к снижению сегментальной подвижности макромолекулярных цепей. Так, температура стеклования, определенная термомеханическим методом (пенетрация, среда воздух, скорость нагрева 4 град·мин⁻¹ в динамическом режиме, нагрузка 50 г, игла пуансона 1 мм²), полидиенуретановых эластомеров (на основе олигодиендиола ПДИ-1К) возрастает с -57 °С до -52 °С (по данным динамического механического анализа (частота 1 Гц, режим на растяжение) с -54 °С до -49 °С; по данным калориметрии ДСК с -66 °С до -58 °С) при введении 3 % масс. композиции Н(CF₂CF₂)₄СН₂ОН(40%)–ММТ. Для последних двух методов исследования скорость нагрева составляла 4 град·мин⁻¹ (три параллельных измерения).

Густота пространственной сетки и характер ее дефектности, природа межмолекулярных связей между полимерными цепями, соотношение между химическими и физическими узлами в сетке полиуретана способны оказывать существенное влияние на его свойства [151–153, 308, 362–372]. Анализ топологической структуры сетки данного гетероцепного полимера свидетельствует о возрастании ее густоты при введении фторсодержащего модификатора (таблица 55).

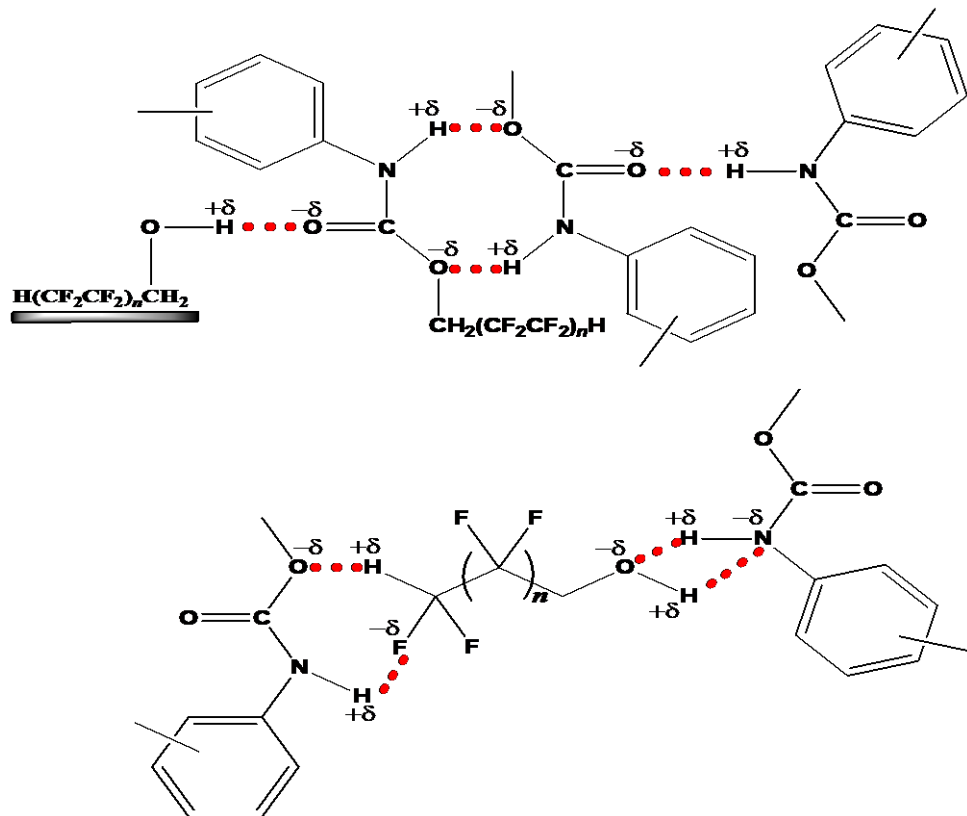
Таблица 55 – Структурно-морфологические характеристики полидиенуретановых эластомеров, модифицированных 3 % масс. Н(CF₂CF₂)_nСН₂ОН(10%)–ММТ

Степень теломеризации полифторированного спирта	Данные рентгеновской дифракции («на просвет»)		Параметры пространственной сетки	
	Угловое положение аморфного гало 2θ, °	Интервал углов 2θ аморфного гало, °	Плотность химических связей · 10 ⁴ , моль/см ³	Коэффициент сшивания
– ¹	18,0	10,8–31,5	0,5	3,5
<i>n</i> = 3	17,7	10,5–29,0	2,1	4,3
<i>n</i> = 4	16,4	10,0–28,4	3,4	5,7
<i>n</i> = 6	17,0	10,4–28,8	3,0	5,2
– ²	18,2	10,7–33,1	0,4	3,3
<i>n</i> = 4 ³	17,8	10,4–30,0	0,8	3,6

¹ исходный полимер; полидиенуретановый эластомер, модифицированный 3 % масс. ММТ (без полифторированного спирта); полидиенуретановый эластомер, модифицированный 3 % масс. 1Н,1Н,9Н-тригидроперфторнонан-1-олом (без ММТ);

Дифрактограммы (геометрия Дебая-Шеррера, «на просвет») композиционных полидиен- и полииуретановых эластомеров аналогичны неориентированным пленкам ПЭТФ (рисунок 36 (2)) и представлены аморфным гало вблизи $2\theta = 18\text{--}19^\circ$ (радиальная полуширина $7,4^\circ$) и в области $2\theta = 40\text{--}41^\circ$, интенсивность первого из которых закономерно возрастает (особенно с композициями на основе спиртов с четной $n = 4$ и $n = 2$) при введении фторсодержащего модификатора. Другой важной структурной особенностью является появление у фторсодержащего полимера на кривых МУРР плато, обусловленное наличием больших периодов $170\text{--}230 \text{ \AA}$ (чередование областей с различной плотностью аморфной фазы, жесткие и гибкие сегменты аморфны) (рисунок 40).

Эта особенность обусловлена возрастанием упорядоченности в аморфных областях (снижается микрогетерогенность надмолекулярной структуры) за счет модифицирования сетки водородных связей полиуретана молекулами полифторированного спирта, группами $\sim\text{HN}\text{--}\text{C}(=\text{O})\text{--}\text{O}\text{--}\text{CH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{H}$, а также армированием полиуретановой матрицы наноразмерными монослоями органоглины:



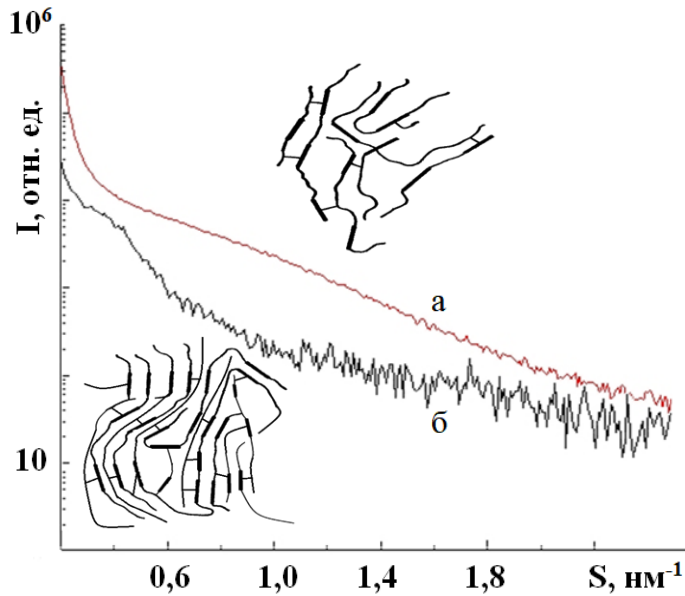


Рисунок 40 – Кривые малоуглового рентгеновского рассеяния композиционных полиуретановых эластомеров, модифицированных 3 % масс. $\text{N}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}(10\%)\text{--MMT}$: а – исходный полиуретан; б – модифицированный полиуретан. Эластомеры получены на основе полиизоцианата марки ПИЦ, олигодиедиола марки Krasol LBH-3000, тиокола марки П, диоксида марганца и глицерина (разветвитель цепи).

Проведенные квантово-химические расчеты межмолекулярных взаимодействий для полиуретанов и ПКА, модифицированных композициями на основе полифторированных спиртов и ММТ, выявили упрочнение связей $\sim\text{N--H}\cdots\text{O}=\text{C}\sim$ (длина водородной связи уменьшается, в среднем, с 2,21 Å до 2,05 Å) между соседними макромолекулами под влиянием уже небольших (0,1 % масс.) количеств фторсодержащего модификатора.

Данные ИК-Фурье спектроскопии эластомеров позволили выявить их хорошую корреляцию с результатами рентгеноструктурного анализа и квантово-химического исследования. Для всех образцов полиуретанов характерно наличие полосы водородносвязанных NH-групп в области 3350–3342 cm^{-1} [308, 373–376], которая по мере увеличения степени теломеризации спирта, иммобилизованного на ММТ носителе, претерпевает смещение в сторону меньших значений волновых чисел (рисунок 41).

Эксфолиация частиц ММТ с иммобилизованным полифторированным спиртом способствует модифицированию сетки водородных связей полиуретанов и, как следствие, повышению интенсивности колебаний ассоциированных NH-групп при закономерном сдвиге данной полосы поглощения в область более низких частот. При этом положение максимумов полос поглощения «свободных» NH-групп 3452–3478 cm^{-1} [8, 373–376] фактически сохраняется, а интенсивность

колебаний падает, что связано также с участием в полиассоциативных взаимодействиях с полиуретановыми макромолекулами полифторированных спиртов (высвобождающихся из межслоевых пространств носителя в процессе структурообразования композиционного материала) и продуктов его взаимодействия с полиметилениполифениленизоцианатом в условиях катализа ди-*n*-бутилдилауратом олова.

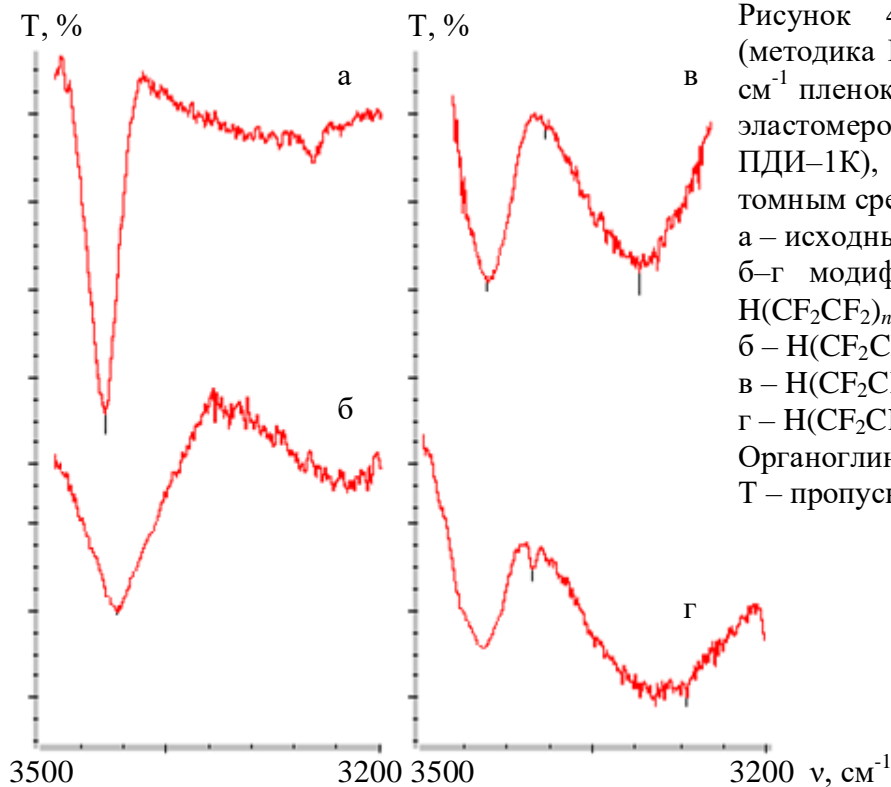


Рисунок 41 – ИК-Фурье спектры (методика НПВО) в области 3200–3500 cm^{-1} пленок 2 мкм полидиуретановых эластомеров (на основе олигодиедиола ПДИ-1К), полученных ультрамикротомным срезом.

а – исходный полидиуретан;

б–г модифицированные 3,5 % масс. $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$ –ММТ полиуретаны:

б – $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}$ (22,3%)–ММТ,

в – $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}$ (40%)–ММТ,

г – $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{OH}$ (44%)–ММТ.

Органоглины получены при 70 °С.

Т – пропускание, ν – волновое число.

Таким образом, установлены закономерности влияния полифторированных спиртов, иммобилизованных на ММТ глине (включая продукты их физико-химического взаимодействия), на надмолекулярную структуру ПКА, ПЭТФ и эластичных полиуретанов. Выявлено, что композиции на основе полифторированных спиртов с четной степенью теломеризации (особенно $n = 4$) и ММТ оказывают наиболее заметное воздействие на структуру полимерных пленок и нитей (ориентированных и неориентированных), монолитных образцов, приводя к повышению степени кристалличности, изменению полиморфного состава и ближнего порядка в расположении цепей аморфной фазы. Показано, что дезинтеграция частиц глины с иммобилизованным полифторированным спиртом

способствует не только многоцентровым протонодонорным и протоноакцепторным взаимодействиям на межфазной границе «модификатор – макромолекула», но и частичному высвобождению спирта в объем полимерной матрицы с преимущественным его концентрированием в аморфных областях, изменяя стереохимическое строение звеньев макромолекулярных цепей (повышается доля макромолекул в *транс*-конформации), совокупно приводя к «залечиванию» дефектов, образованию более плотноупакованных структур и повышая общую степень упорядоченности (наблюдается перераспределение интенсивности и сужение дифракционных линий относительно аморфного гало) формируемой надмолекулярной структуры.

5 Свойства гетероцепных полимеров, модифицированных композициями на основе полифторированных спиртов и монтмориллонита

Введение в ПКА, ПЭТФ, полиуретановые эластомеры композиций на основе полифторированных спиртов и ММТ способствует реорганизации надмолекулярной структуры данных гетероцепных полимеров и созданию фторсодержащих композиционных материалов с улучшенным комплексом свойств. Как правило, заметный положительный эффект проявляется уже в случае небольшого использования (0,1–6 % масс.) фторированной добавки (таблицы 56–58).

Совместное использование методов дериватографии, масс-спектропии, газовой хроматографии и ИК-Фурье спектроскопии позволило установить, что основными продуктами термоокислительной деструкции неориентированных полиэфирных пленок (150 мкм) являются (приведено для M^+): ацетальдегид ($m/z = 45$, $I_{\text{отн}} = 77$ %) и формальдегид ($m/z = 31$, $I_{\text{отн}} = 6$ %), диоксид ($m/z = 44$, $I_{\text{отн}} = 17$ %) и монооксид углерода ($m/z = 28$, $I_{\text{отн}} = 9$ %), вода ($m/z = 19$, $I_{\text{отн}} = 5$ %) (схема 5.1). Как видно из таблицы 59 и рисунка 42, композиция на основе полифторированного спирта и ММТ оказывает термостабилизирующее влияние, снижая скорость выделения летучих продуктов.

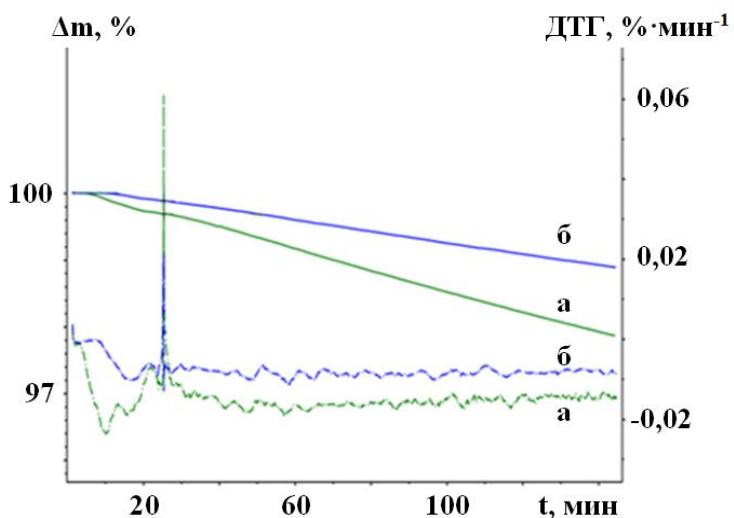


Рисунок 42 – Кривые ТГ и ДТГ исходной (а) и модифицированной (б) 0,5 % масс. $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}(40\%)$ –ММТ полиэфирных пленок.

Термостатирование (изотермический режим) при 285 °С в воздушной среде. Δm – потеря массы образца, t – время испытаний.

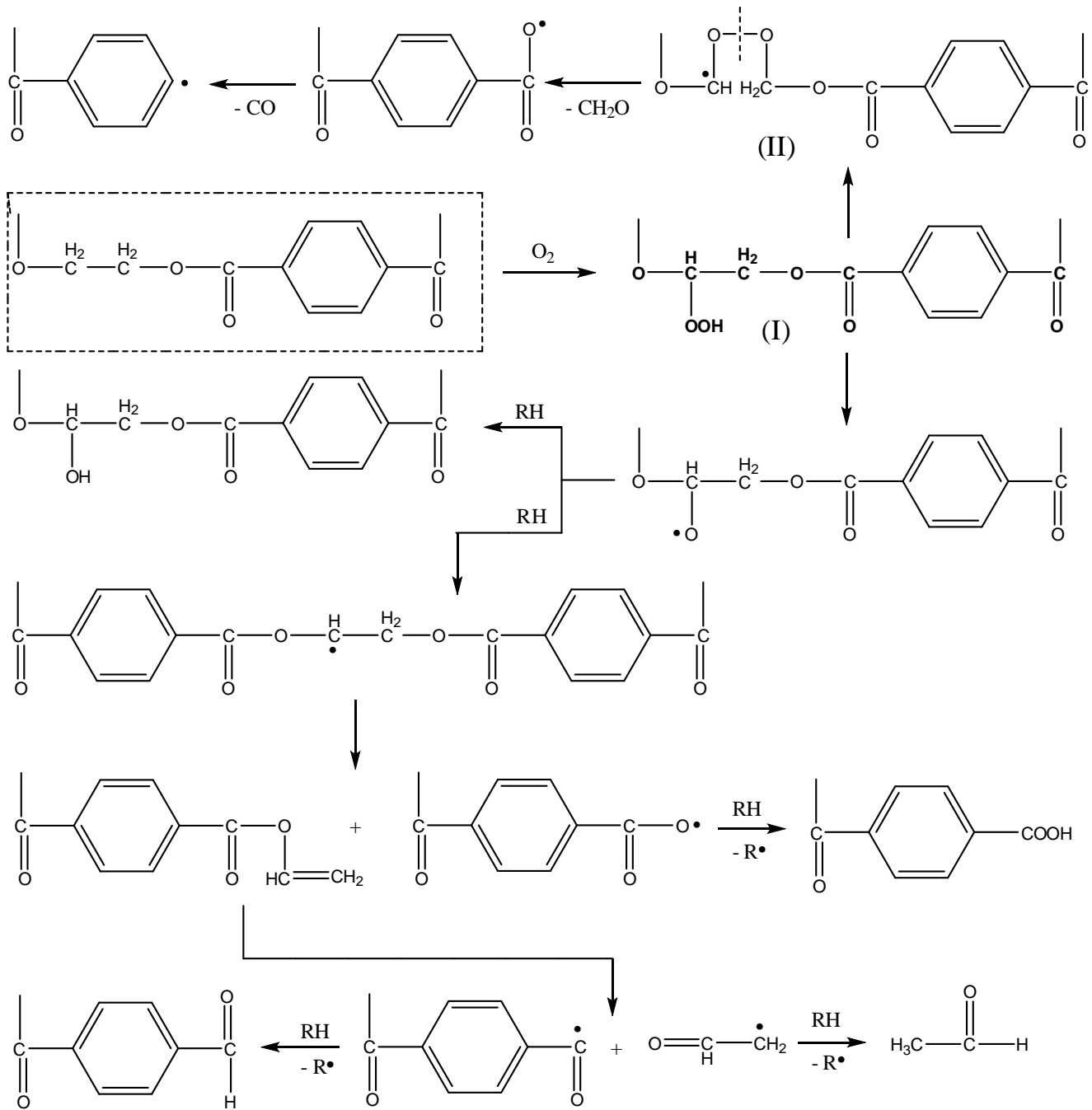


Схема 5.1. Химические процессы, происходящие при термоокислительной деструкции ПЭТФ [256–262].

Результаты термического анализа полиэфирных пленок в воздушной среде показали, что для образца исходного ПЭТФ до температуры выдержки (285 °С) характерна потеря массы 0,31 % (на кривой ДТГ пик при 130 °С), обусловленная десорбцией воды с поверхности полиэфира, в то время как для фторсодержащих пленок этот пик отсутствует. Гидрофобизирующий эффект применяемой композиции приводит к изменению краевого угла смачивания пленок: $\theta = 70 \pm 2^\circ$ (исходный полимер) до $\theta = 76 \pm 1^\circ$ (фторсодержащий ПЭТФ).

Таблица 56 – Сравнительная оценка потери массы (воздух) при нагревании ориентированных монофиламентных ПКА нитей (180 текс). Содержание модифицирующей добавки (введение в расплав полимера) составляло 0,1 % масс.

Температура нагрева, °С	Время нагрева, мин	Потеря массы, % (по данным ТГА)					
		Модификатор			Промышленный образец кордной нити		
		–	$\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}(22,3\%)\text{--MMT}$	$\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}^1$	ММТ	АО Текстор, Волжский ²	АО КуйбышевАзот, Тольятти ³
150	17	2,9	0,2	0,3	0,4	1,1	0,9
250	25	3,7	1,0	1,9	1,4	4,8	3,1
400	41	19,6	10,0	13,5	10,8	20,3	17,4

¹ предварительная поверхностная модификация гранул ПКА полифторированным спиртом; ² содержит 0,5 % масс. 2,2'-бис(*n*-фениламинофеноксидиэтилового эфира (термостабилизатор Н-1); ³ содержит 0,6 % масс. трис-(2,4-ди-трет-бутилфенил)фосфита.

Таблица 57 – Физико-механические показатели и термостойкость (200 °С, 2 ч, воздух) полиамидных образцов

Образец ПКА	Нить ориентированная монофиламентная (180 текс)		
	Прочность при разрыве, Н	Относительное удлинение, %	Остаточная прочность, %
Исходный ПКА	100	30	75
ПКА + 1 % масс. $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}(14,8\%)\text{--MMT}$	132	10	90
ПКА + 1 % масс. ММТ	120	20	81
ПКА + 1 % масс. $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}^1$	125	15	84

¹ предварительная поверхностная модификация измельченных гранул ПКА полифторированным спиртом (*n*-гептан, 50 °С, 40 кГц, 6 ч).

Таблица 58 – Гидролитическая устойчивость (35 % HCl) полиамидных образцов

Образец ПКА	Гранулы
	Время растворения в соляной кислоте
Исходный ПКА	80 мин
ПКА + 1 % масс. $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}(40\%)\text{--MMT}$	145 мин ¹
ПКА + 1 % масс. ММТ	110 мин
ПКА + 1 % масс. $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}$	122 мин

¹ при содержании $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}(40\%)\text{--MMT}$ в количестве 0,1, 3 и 6 % масс. время растворения полиамидных гранул составляло 100, 140 и 132 мин соответственно.

Таблица 59 – Количественный анализ некоторых газообразных продуктов деструкции в воздушной среде ПЭТФ пленок, модифицированных 0,5 % масс. $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}(40\%)$ –ММТ (термостатирование при 285 °С в течение 2 ч)

Образец ПЭТФ	Температура начала интенсивного разложения, °С	Начальная скорость образования, % мол.·мин ⁻¹	
		альдегиды ¹	диоксид углерода
исходный	362	1,40	0,20
фторсодержащий	371	1,00	0,13 ²

¹ ацетальдегид, формальдегид; ² при содержании $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}(40\%)$ –ММТ в количестве 0,1, 1 и 5 % масс. начальная скорость образования CO_2 составляла 0,17, 0,15 и 0,18 % мол.·мин⁻¹ соответственно.

Следует отметить, что при достижении температуры 285 °С наблюдается частичное окисление образцов, что подтверждается данными ИК-Фурье спектроскопии (рисунок 43). В спектрах идентифицируются полосы поглощения воды (широкая полоса $\nu(\text{O-H})$ 3500–4000 см^{-1}), диоксида углерода (2318–2350 см^{-1}) и альдегидов ($\nu(\text{C=O})$ 1754–1760 см^{-1} , $\nu(\text{C-H})$ 2698–2819 см^{-1}).

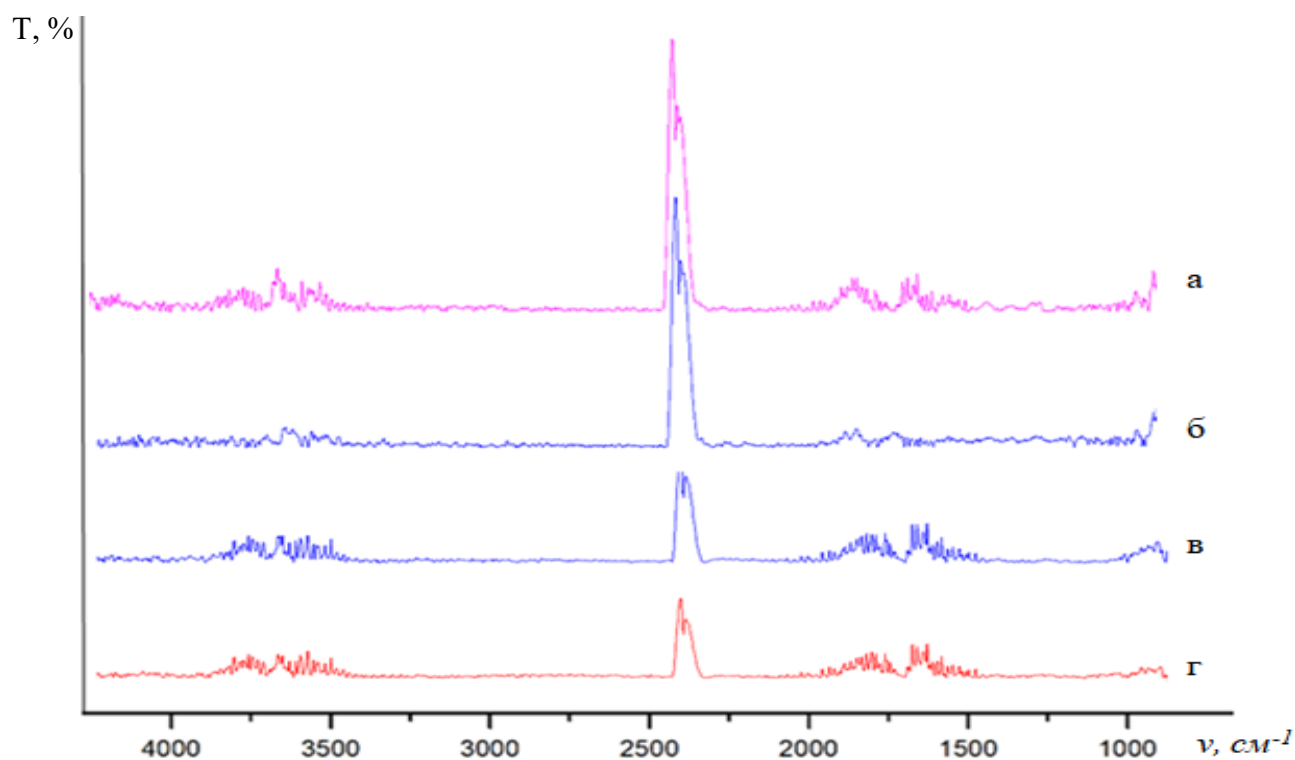


Рисунок 43 – ИК-Фурье спектры газообразных продуктов деструкции исходного ПЭТФ (а, б) и модифицированного (в, г) 0,5 % масс. $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}(40\%)$ –ММТ в воздушной среде при 285 °С и времени термостатирования: б, г – 35 мин; а, в – 60 мин.

П – поглощение, ν – волновое число.

Состав газообразных продуктов деструкции в среде азота, как исходного, так и фторсодержащего композиционного ПЭТФ, схож и представлен

альдегидами, монооксидом ($2015\text{--}2174\text{ см}^{-1}$) и диоксидом углерода, а также водой, относительные интенсивности которых в ИК-Фурье спектрах модифицированного полиэфира ослабевают (рисунок 44).

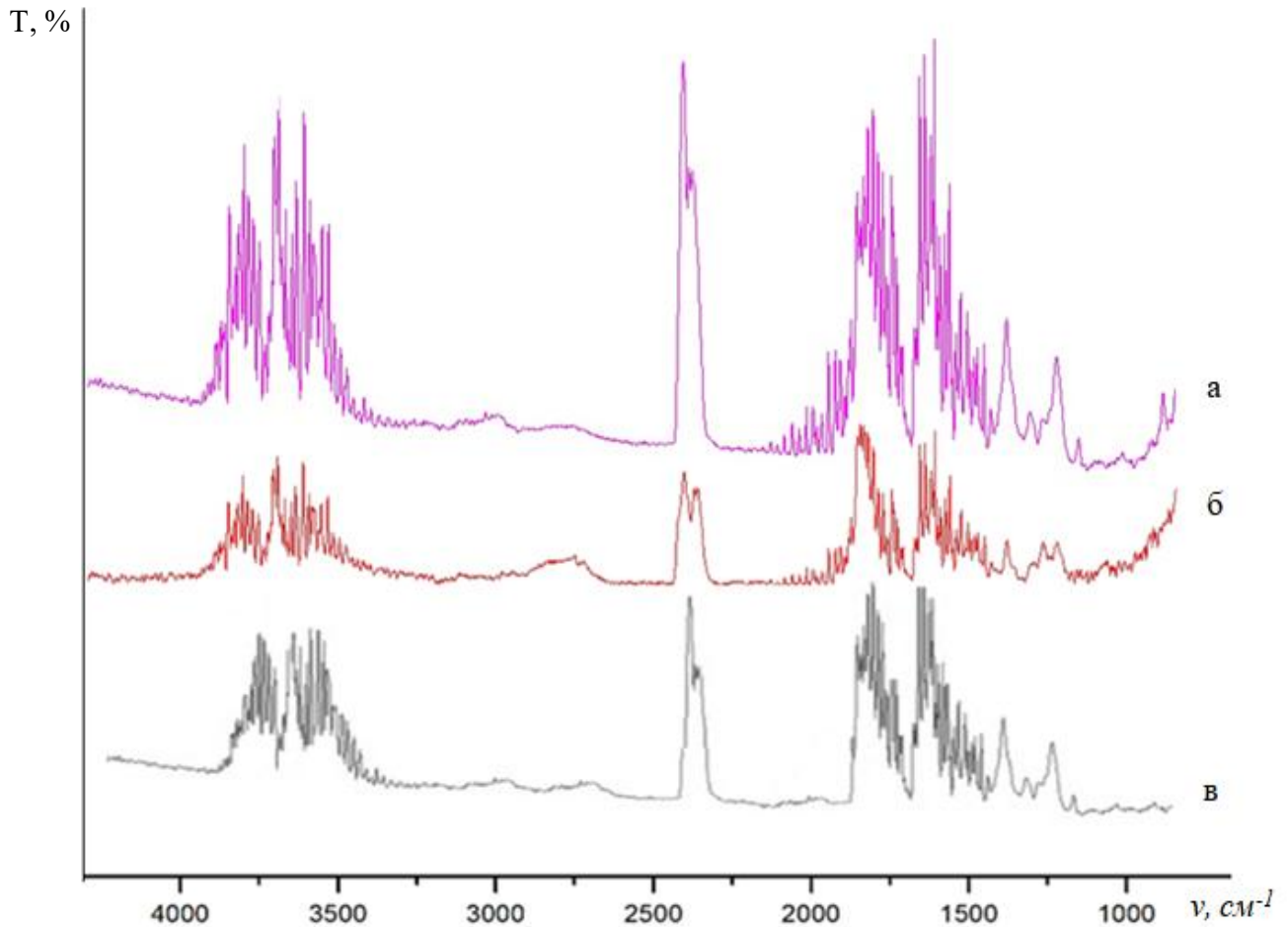


Рисунок 44 – ИК-Фурье спектры газообразных продуктов деструкции исходного (а, б) ПЭТФ и модифицированного (в, г) 0,5 % масс. $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}(40\%)\text{--MMT}$ в среде азота при $360\text{ }^\circ\text{C}$ и времени термостатирования: б – 35 мин, а, в – 102 мин.

Результаты термического анализа полиамидных образцов показали, что для исходной пленки ПКА до температуры выдержки характерна потеря массы 1,16 %. На кривой ДТГ присутствуют два пика: первый ($115,7\text{ }^\circ\text{C}$) на 12 мин испытаний обусловлен десорбцией воды с поверхности образца, а второй ($365,5\text{ }^\circ\text{C}$) на 37 мин – началом процесса термической деструкции (рисунок 45). Для модифицированного ПКА до температуры выдержки характерна существенно меньшая потеря по массе 0,14 %.

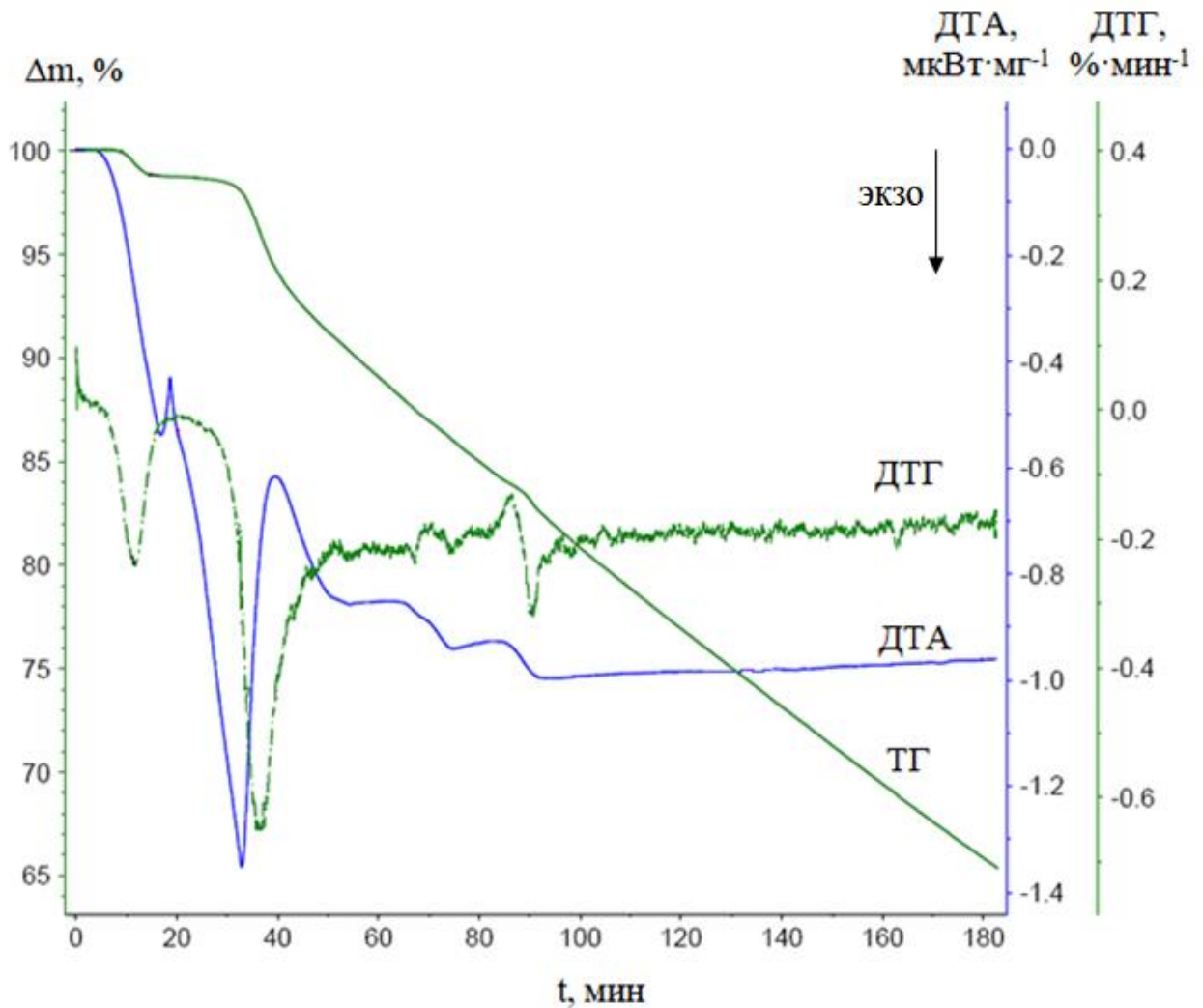


Рисунок 45 – Термический анализ исходной полиамидной пленки. Термостатирование при 350 °С в течение 2,5 ч (среда – аргон). Δm – потеря массы образца, t – время термостатирования.

Совместное использование методов термогравиметрии, ИК-Фурье и масс-спектропии позволило осуществить анализ газообразных продуктов деструкции ПКА пленок при повышенных температурах. В ИК-Фурье спектрах идентифицируются интенсивные полосы поглощения воды (широкая полоса $\nu(\text{O-H})$ 3500–4000 см^{-1}) и диоксида углерода ($\nu = 2350\text{--}2364$ см^{-1}) (рисунок 46). Линии очень слабой интенсивности $\nu = 2010\text{--}2102$ см^{-1} относятся к монооксиду углерода (схема 5.2).

Особо следует отметить характеристические полосы поглощения $\nu_s(\text{N-H})$ 3170–3210 см^{-1} , $\nu(\text{C-H})$ 2874–2965 см^{-1} , амид I $\nu(\text{C=O})$ 1640 см^{-1} и $\nu(\text{C-N})$ 1425 см^{-1} , соответствующие ϵ -капролактаму, образующемуся в результате процесса деполимеризации ПКА при повышенных температурах [256, 263–266]. Колебания

с максимумом при 1719 см^{-1} могут быть также отнесены к $\nu(\text{C}=\text{O})$ ацетальдегида и формальдегида. В целом, ИК-Фурье спектры газообразных продуктов термодеструкции, как исходной, так модифицированной пленок ПКА схожи, однако для модифицированного полимера наблюдается заметное ослабление интенсивности указанных полос поглощения.

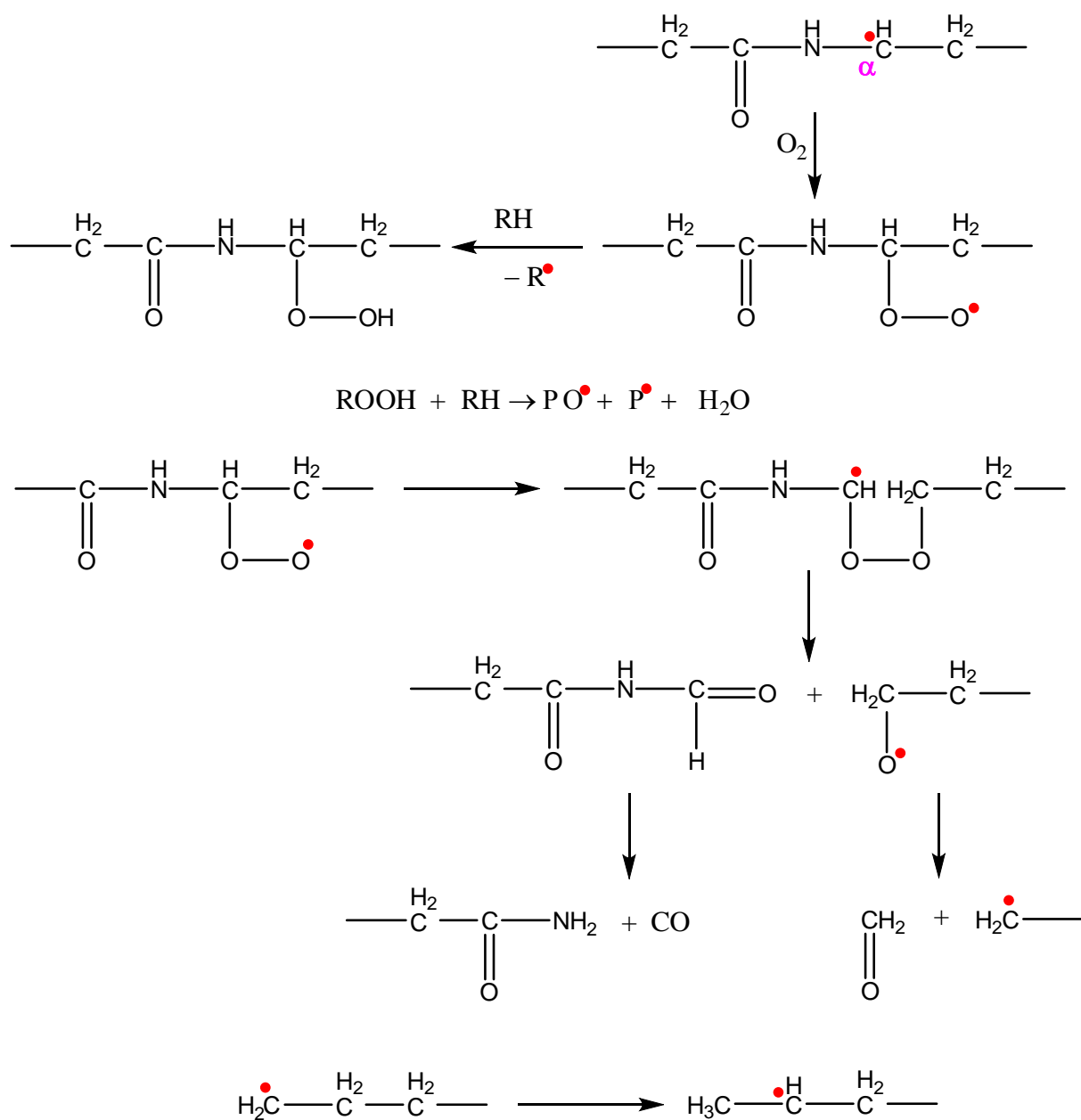


Схема 5.2. Химические процессы, происходящие при термоокислительной деструкции ПКА [256, 263–266].

Проведенный качественный масс-спектральный анализ хорошо согласуется с данными ИК-Фурье спектроскопии по компонентному составу газовой смеси.

Так, в процессе динамического нагревания исходного полимера в воздушной среде до 270 °С в масс-спектре идентифицируются оксиды углерода и карбонильные соединения: $m/z = 14, 16, 18, 20, 28, 32, 34, 36, 40$ и 44 с относительной интенсивностью $I_{\text{отн}} = 100 \%$, а также $m/z = 10$ ($I_{\text{отн}} = 3,11 \%$), $m/z = 13$ ($I_{\text{отн}} = 1,24 \%$), $m/z = 25$ ($I_{\text{отн}} = 1,24 \%$), $m/z = 30$ ($I_{\text{отн}} = 1,24 \%$), $m/z = 38$ ($I_{\text{отн}} = 4,97 \%$), $m/z = 39$ ($I_{\text{отн}} = 1,24 \%$) и $m/z = 43$ ($I_{\text{отн}} = 3,11 \%$). При изотермических испытаниях (среда – воздух) фторсодержащих композиционных пленок при 280 °С в течение 3 ч с $I_{\text{отн}} = 100 \%$ регистрируются вода ($m/z = 18$), метанол ($m/z = 32$), монооксид ($m/z = 28$) и диоксид ($m/z = 44$) углерода.

Данные о термической стабильности полиуретановых эластомеров, модифицированных композициями на основе полифторированных спиртов и ММТ, приведены в главе 6.

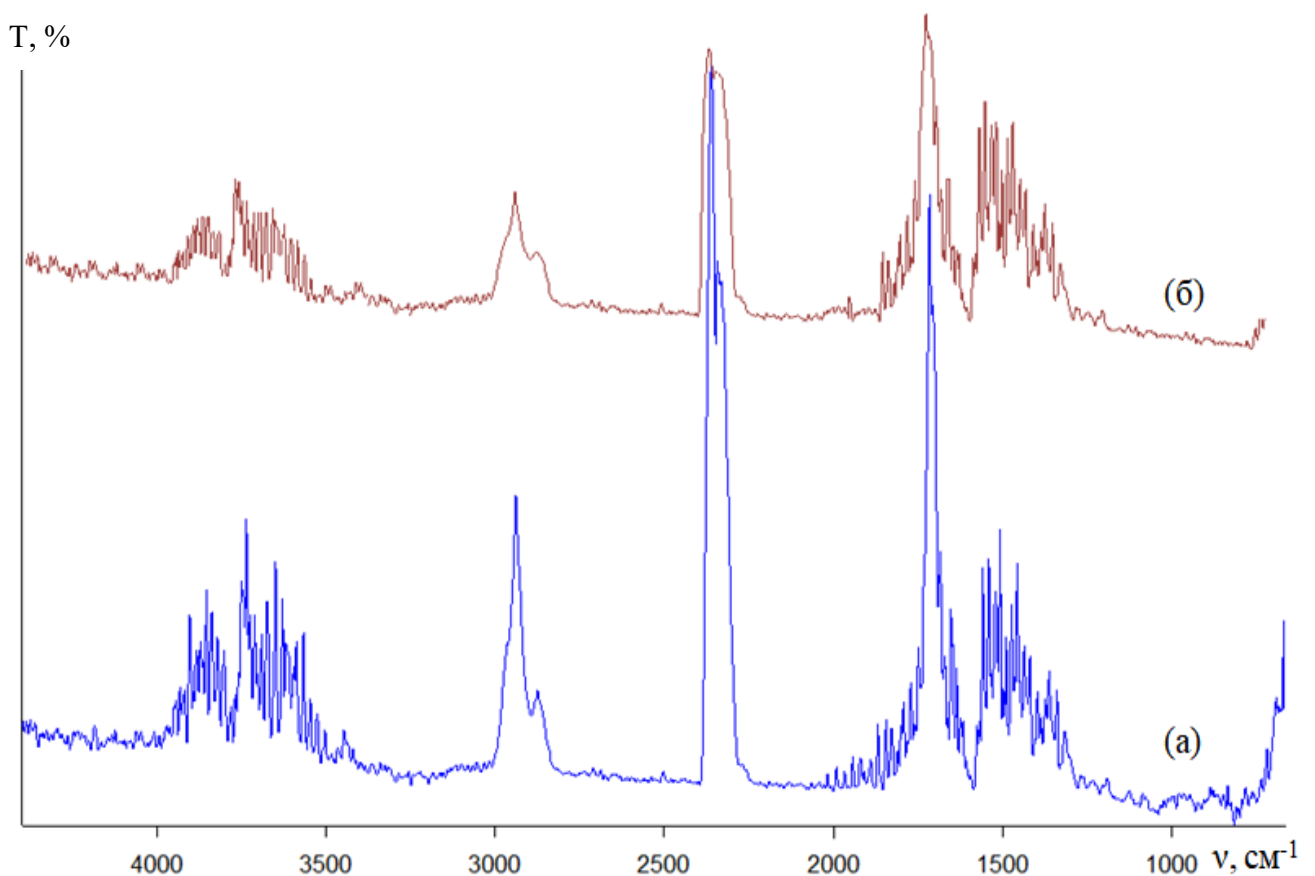


Рисунок 46 – ИК-Фурье спектры газообразных продуктов термической деструкции полиамидных пленок: (а) – исходная, (б) – содержащая 0,5 % масс. $\text{N}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}(40\%)$ –ММТ. Термостатирование при 350 °С, время нагрева 33 мин (среда – аргон).
Т – поглощение, ν – волновое число.

Модифицирование гетероцепных полимеров композициями на основе полифторированных спиртов и ММТ способствует повышению устойчивости разработанных материалов в условиях одновременного воздействия динамично изменяющихся температур (+180...–40 °С) и высокой относительной влажности воздуха $\phi \sim 95\%$ (рисунок 47, таблица 60), УФ-облучения и воздействия агрессивных сред (таблица 61).

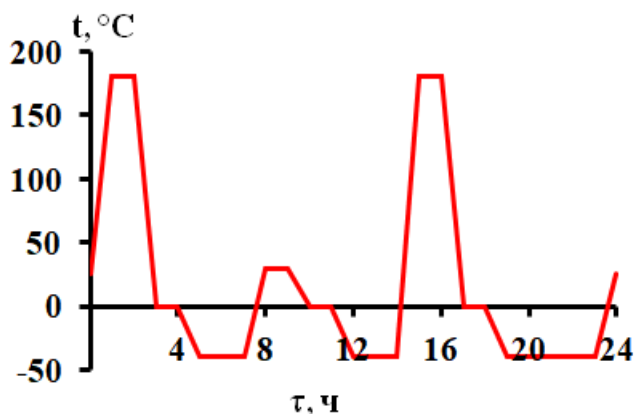


Рисунок 47 – Условия проведения испытаний ориентированных монофиламентных ПЭТФ нитей (180 текс) в климатической камере (пример одного цикла). Число циклов 30. t – температура воздуха в климатической камере, τ – продолжительность испытаний.

Таблица 60 – Физико-механические характеристики полиэфирных моноплетей. Содержание модифицирующей добавки составляло 4 % масс.

Модификатор	Прочность при разрыве, Н	Относительное удлинение при разрыве, %	Остаточная прочность нити ¹ , %
–	160	30	61
$\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}(10\%)\text{–ММТ}$	210	10	75 ³
$\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}^2$	180	20	70
ММТ	170	25	66

¹ после старения в климатической камере; ² предварительная поверхностная модификация измельченных гранул ПЭТФ полифторированным спиртом (*n*-гептан, 50 °С, 40 кГц, 8 ч); ³ при содержании модификатора 0,1, 3 и 5 % масс. остаточная прочность нити составляла соответственно 67, 72 и 71 %.

Таблица 61 – Процент сохранения прочности при разрыве полиуретановых эластомеров (на основе олигодиендиола Krasol LBH–3000 и тиокола марки П), содержащих 1 % масс. модифицирующей добавки, подвергнутых старению в климатических камерах

Модифицирующая добавка	Остаточная прочность при разрыве, %
–	51 ¹ / 75 ²
ММТ	58 ¹
$\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}$	60 ¹
$\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}(10\%)\text{–ММТ}$	71 ¹ / 83 ²
$\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{OH}(10\%)\text{–ММТ}$	65 ¹

¹ после 2000 ч испытаний в камере светового старения (постоянная конденсация влаги на поверхности образцов, энергетическая освещенность (облученность) 0,77 Вт/м², температура на поверхности образца 60 °С); ² после 1500 ч испытаний в камере солевого тумана (5 % водный раствор NaCl, 98 % относительная влажность, температура поверхности образца 60 °С, скорость подачи раствора 80 см²/ч).

Низкотемпературные исследования полиуретанов в климатической камере температурно-влажностного рециклирования (в течение 120 мин температура воздушной среды изменялась в интервале $+5...-40$ °С при постоянной относительной влажности воздуха $\varphi \sim 95$ %) позволили установить стабилизирующее влияние применяемой композиции на основе 1Н,1Н,13Н-перфтортридекан-1-ола на характер разрушения поверхности эластомеров и остаточную прочность при разрыве (таблица 62, рисунок 48).

Таблица 62 – Физико-механические свойства полидиенуретановых эластомеров (на основе олигодиендиола ПДИ-1К). Содержание модифицирующей добавки составляло 2 % масс.

Модификатор	Твердость по Шор А, усл. ед.	Прочность при разрыве, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Остаточная прочность при разрыве ¹ , %
–	34	1,8	180	51
H(CF ₂ CF ₂) ₆ CH ₂ OH(40%)–ММТ	57	2,3	140	67 ²
H(CF ₂ CF ₂) ₆ CH ₂ OH	45	2,1	150	60
ММТ	41	1,9	160	56

¹ после 28 суток низкотемпературных испытаний; ² при содержании H(CF₂CF₂)₆CH₂OH(40%)–ММТ в количестве 0,1, 1 и 5 % масс. остаточная прочность при разрыве составляла 60, 64 и 57 % соответственно.

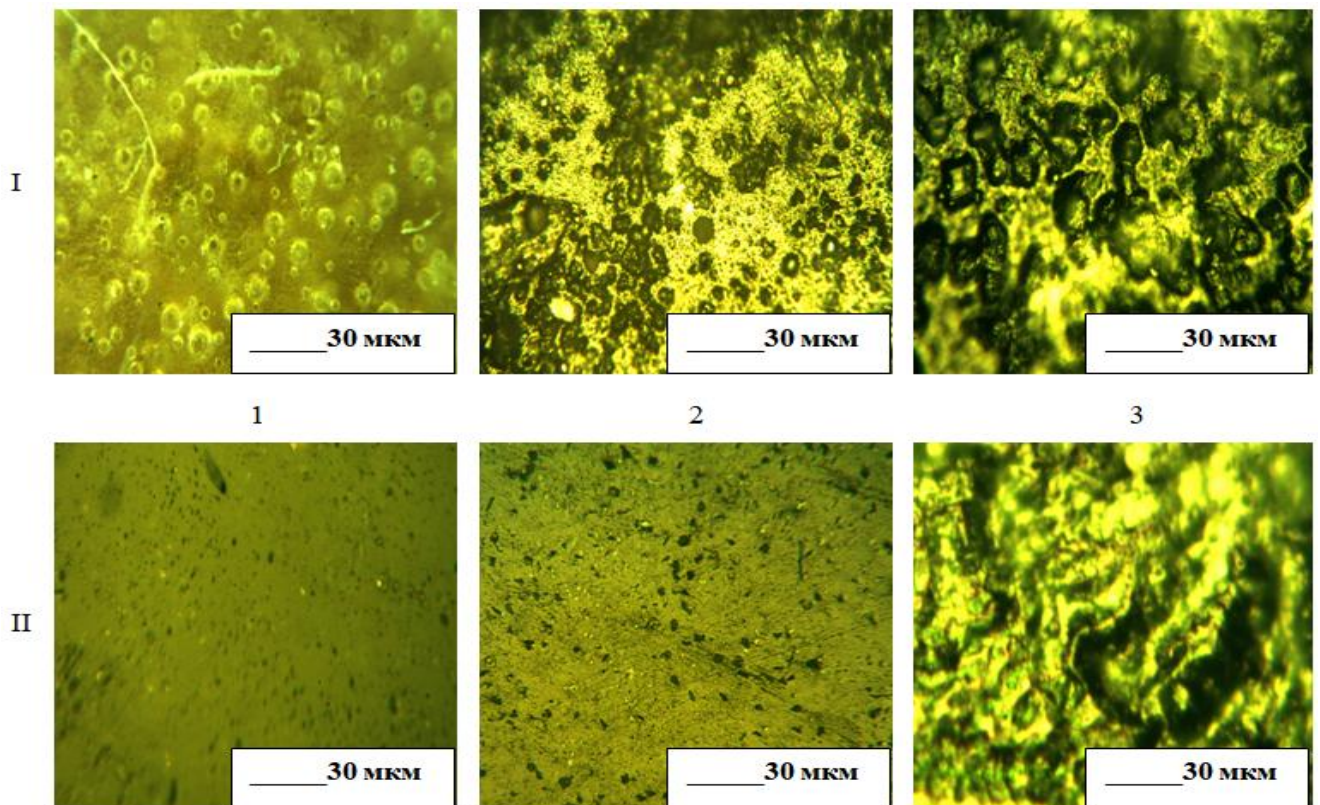


Рисунок 48 – Дegradaция поверхности полидиенуретановых эластомеров, подвергнутых низкотемпературному старению. I – исходный полидиенуретан; II – полидиенуретан, содержащий 2 % масс. H(CF₂CF₂)₆CH₂OH(40%)–ММТ. Время низкотемпературной экспозиции: 1 – 7 дней, 2 – 28 дней, 3 – 49 дней.

Как видно из приведенных электронных микрофотографий, фторсодержащие композиционные полиуретаны характеризуется бо́льшим уровнем однородности поверхности, чем исходный полимер, на протяжении всего цикла низкотемпературного старения.

Гидрофобизация гетероцепных полимеров композициями на основе полифторированных спиртов обеспечивает изменение краевого угла смачивания (θ) и возрастание защитных свойств полученных фторсодержащих материалов (таблица 63).

Таблица 63 – Сравнительная агрессивность композиционных полиуретановых эластомеров (на основе олигодиендиола Krasol LBH–3000 и тиокола марки П), содержащих 6 % масс. модифицирующих добавок

Модификатор	θ , °	Степень набухания через 300 сут экспозиции, %		
		Водный раствор		Бензол
		H ₂ SO ₄ (5 %)	NaOH (5 %)	
– ¹	77±2	7	2	Образец разрушился
H(CF ₂ CF ₂) ₆ CH ₂ OH(61,5%)–ММТ	98±1	2	1	230
H(CF ₂ CF ₂) ₆ CH ₂ OH	90±2	4	1	270
ММТ	78±2	5	2	Образец разрушился

¹ исходный полиуретан.

Повышение озоностойкости полиуретановых эластомеров сопряжено с определенными трудностями, поскольку базовым связующим таких композиций являются непредельные гидроксилсодержащие каучуки (ПДИ–1К, Krasol LBH и PolyBD) [150, 246, 254, 255]. Введение композиций на основе полифторированных спиртов, комплексно воздействующих на надмолекулярную структуру полидиенуретана, способствует формированию пространственной сетки с меньшей дефектностью и обеспечивает возрастание стойкости полученных фторсодержащих композиционных материалов в условиях озонного старения (таблица 64).

По совокупным данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и микрорентгеноспектрального анализа установлено, что поверхностные (до 3 нм, рисунок 49) и глубинные слои (до 1 мкм) модифицированного полидиенуретана обогащены стойкими к действию озона и микробиологическому разрушению

(бактерии: *Escherihia coli* и *Bacillus subtilis*; плесневые грибы: роды *Fusarium* и *Aspergillus*) группами –CF₂–CF₂– [2–5, 237, 267, 268, 421–423], которые оказывают положительное влияние, повышая хемо- и биостойкость фторсодержащего полимерного композита (таблица 65).

Таблица 64 – Результаты исследования озонного старения полидиенуретановых эластомеров (на основе олигодиендиола ПДИ–1К), содержащих 5 % масс. Н(CF₂CF₂)₄CH₂ОН(40%)–ММТ¹

Показатель	Образец полидиенуретана	
	исходный	фторсодержащий
Продолжительность старения образца до появления первых трещин, с	39	64
Продолжительность старения образца до разрушения, с	74	252
Поглощенный озон до начала разрушения образца, мг	0,190	0,121
Поглощенный озон в процессе разрушения образца, мг	1,430	0,993
Общее время испытаний, с	210	373 ²

¹ исследования проводились при комнатной температуре и расходе озонозодушной смеси 9 л·ч⁻¹. Образцы подвергались озонному старению, находясь в плосконапряженном состоянии (напряжение 30 кПа); при содержании модификатора 2,5 и 10 % масс. общее время испытаний составляло 356 и 323 с соответственно.

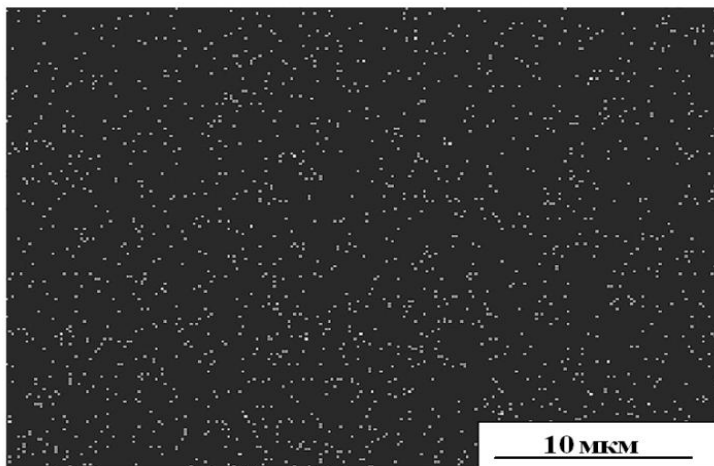


Рисунок 49 – Карта распределения фтора (F K-линия) на поверхности полидиенуретанового эластомера.

Впервые обнаруженная биоцидная активность (подавление роста и дальнейшего размножения бактерий и грибов) применяемых модифицирующих добавок на основе композиций полифторированных спиртов и ММТ проявляется при их содержании в полимерной матрице уже начиная с 0,1 % масс. (рисунки 50 и 51). Так, при биотестировании модифицированного полиуретана рост микроскопических плесневых грибов рода *Fusarium* снизился на 14 %, а концентрация биомассы бактерий *Bacillus subtilis* в присутствии модифицированного полиуретана уменьшилась на 7 %. На рост кишечной палочки *E. coli* влияние применяемых модификаторов не выявлено.

Таблица 65 – Результаты биотестирования полидиуретановых композиций (на основе олигодиендиола ПДИ–1К), содержащих 6 % масс. добавок

Модификатор	Биоцидная активность ¹ , %	
	Плесневые грибы	
	<i>Fusarium</i>	<i>Aspergillus</i>
H(CF ₂ CF ₂) ₄ CH ₂ OH(40%)–ММТ	17	7
H(CF ₂ CF ₂) ₄ CH ₂ OH	10	5
ММТ	8	3

¹ Инкубация 24 ч при 37 °С.

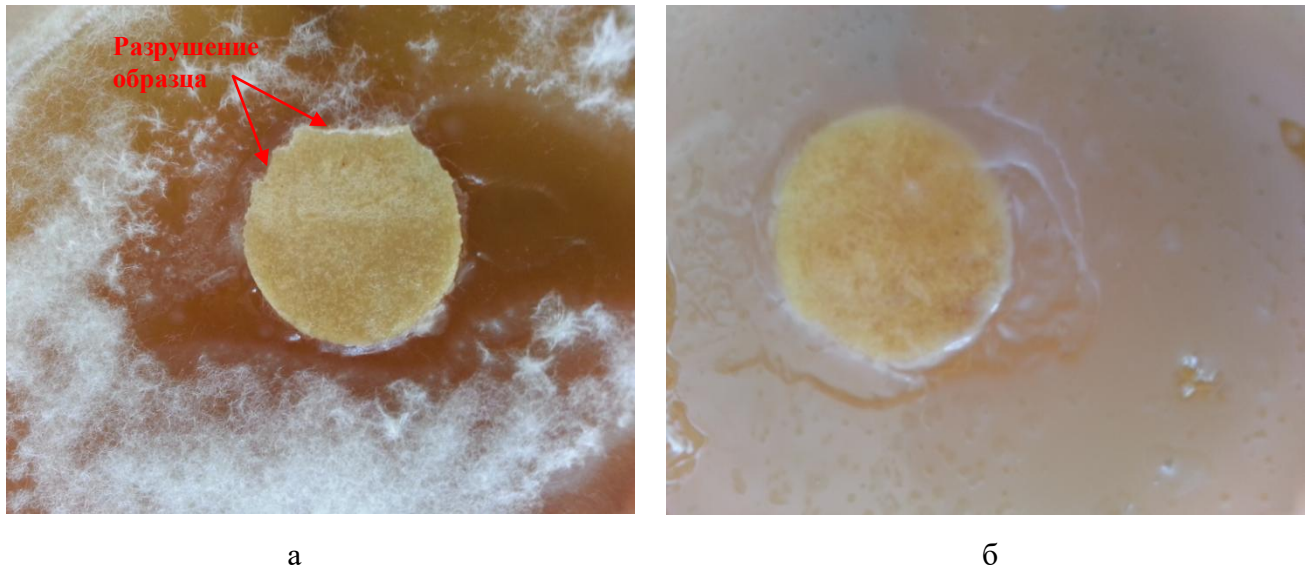


Рисунок 50 – Биотестирование (плотная среда с грибами рода *Fusarium*) исходного (а) полидиуретана (на основе олигодиендиола ПДИ–1К) и содержащего 0,1 % масс. H(CF₂CF₂)₄CH₂OH(40%)–ММТ (б). То же для рисунка 51.

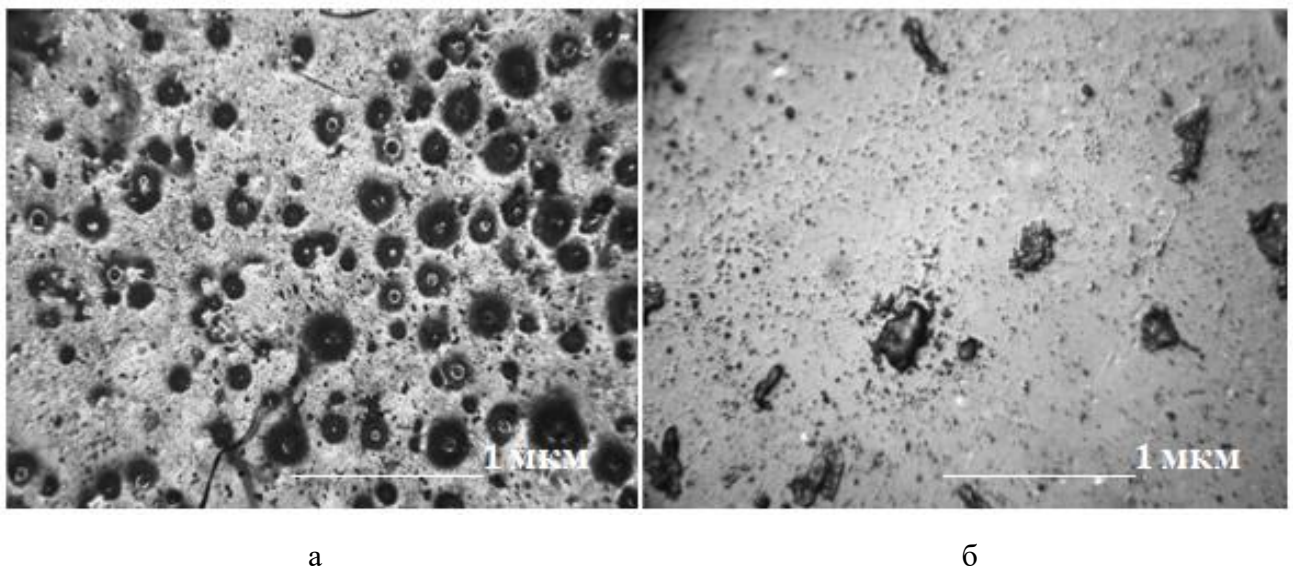


Рисунок 51 – Особенности биодеградации поверхности исходного (а) и модифицированного (б) полиуретановых эластомеров под влиянием плесневых грибов рода *Fusarium*. Приведены микрофотографии поверхности эластомеров, полученных методом сканирующей электронной микроскопии.

Химическое строение применяемых модификаторов оказывает существенное влияние на трение и износ полимерных образцов. Ненаполненные полиуретаны обладают относительно высокими фрикционными свойствами (таблица 66).

Таблица 66 – Влияние модифицирующих добавок на износостойкость полиуретанов ($P = 0,5$ МПа, $v = 0,25$ м/с)

Модифицирующая добавка	Износ, мг/км	Фрикционная температура, °С
Полидиенуретановые композиции (на основе олигодиендиола ПДИ–1К)		
– (исходный полимер) ¹	6,24	110–115
3,5 % масс. ММТ	5,82	90–102
3,5 % масс. $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{OH}$	1,10	73–80
3,5 % масс. $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{OH}(44\%)$ –ММТ	0,32	50–56
3,5 % масс. $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{OH}(61,5\%)$ –ММТ	0,30	50–56
Полиуретановые композиции (на основе олигодиендиола Krasol LBH–3000 и тиокола марки II)		
– (исходный полимер) ¹	8,93	120–154
6 % масс. ММТ	6,92	120–130
6 % масс. $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{OH}$	2,40	88–95
6 % масс. $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{OH}(61,5\%)$ –ММТ	0,80	55–60
Известные полиуретановые материалы [151–153, 226–229]		
40 % масс. графит ($P = 0,1$ – 15 МПа, $v = 0,2$ – 3 м/с)	0,82	30
40 % масс. фторопласт Ф–4 ($P = 0,1$ – 15 МПа, $v = 0,2$ – 3 м/с)	1,42	35
0,5 % масс. наноалмазы, фуллерены (водная смазка, $v = 1$ м/с)	Практически отсутствует	–

¹ для исходных полиуретановых образцов, а также наполненных (0,01–50 % масс.) немодифицированным ММТ (без полифторированного спирта) характерно заедание узла трения в конце 1-го часа испытаний и деформация образца.

Введение полифторированного спирта (без глины) оказывает более выраженное положительное влияние на триботехнические характеристики (износостойкость, фрикционную температуру) эластомеров, чем наполнение полиуретанов немодифицированным ММТ. Отсутствие совместимости органической полимерной матрицы и неорганического наполнителя приводит к низкому уровню их адгезионного взаимодействия (отсутствует дезинтеграция частиц глины до элементарных монослоев, обладающих колоссальной поверхностной энергией и способностью адсорбировать макромолекулы [88, 152–155, 157, 158, 161, 230–232]). С ростом фрикционной температуры возрастает

способность отделения ММТ от полимерной матрицы и перенос на контртело. Кроме того, при фрикционной температуре выше 100 °С не следует исключать частичную потерю воды, сопровождающей кристаллиты воздушно-сухой глины [88, 193, 226–228], и влияющей на трение полимерных образцов.

Изучение поверхностей трения полиуретановых эластомеров свидетельствует о значительном влиянии композиций на основе полифторированных спиртов и ММТ на процесс трибодеструкции (рисунок 52). Для исходного и модифицированного полимеров характерен вид изнашивания, при котором происходит образование гребешков деформированного материала, перпендикулярных направлению скольжения.

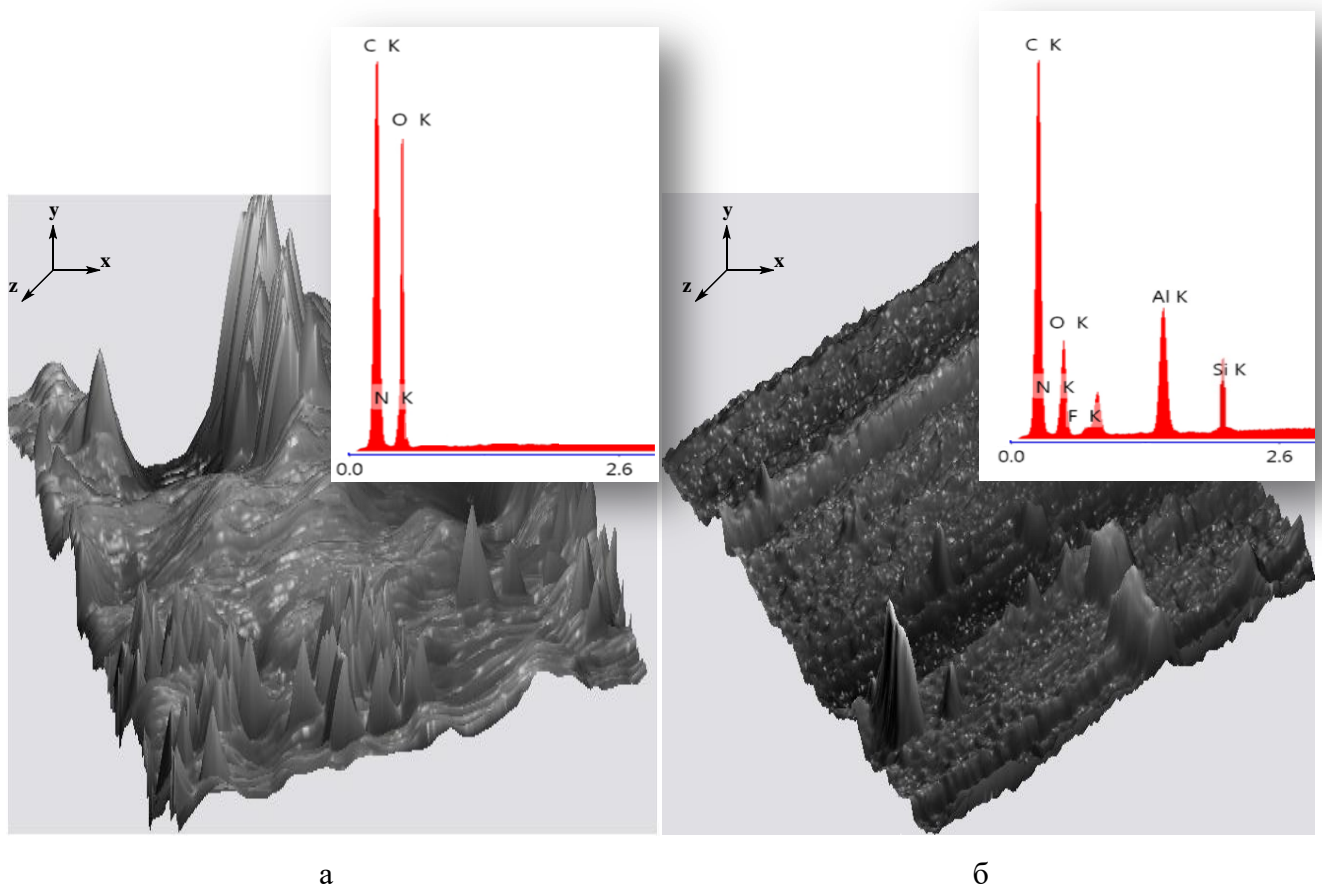


Рисунок 52 – Микрофотографии рельефа поверхности в конце 1-го часа трения полиуретановых эластомеров на основе олигодиендиола ПДИ-1К ($x = 500$ нм, $y = 80$ нм и $z = 500$ нм).

a – исходный полидиенуретан, *б* – полидиенуретан, содержащий 3,5 % масс.

$\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{OH}(44\%)$ –ММТ. Микрофотографии получены методом атомно-силовой микроскопии. Во вставке данные элементного анализа поверхности трения (информационная глубина микрорентгеноспектрального анализа ≈ 1 мкм).

Возрастание степени теломеризации полифторированного спирта, иммобилизованного на ММТ носителе, способствует уменьшению высоты и

количества гребешков. Так, максимальная высота гребешков в конце 1-го часа трения композиционного полиуретанового эластомера, содержащего 6 % масс. $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}(14,8\%)$ –ММТ, составляет более 150 нм, в то время как в присутствии $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}(40\%)$ –ММТ высота гребешков не превышала, в среднем, 40 нм. Кроме того, для модифицированных полиуретановых материалов характерно формирование зернистой поверхности трения, обусловленное комплексным синергетическим влиянием применяемых модификаторов на надмолекулярную структуру рассматриваемых гетероцепных полимеров не только за счет дезинтеграции частиц фторорганоглины до единичных монослоев, но и участия полифторированных спиртов в химических и физико-химических процессах в макромолекулярной системе, описанное в главах 3 и 4.

Механизм повышения износостойкости полиуретановых эластомеров, модифицированных композициями на основе полифторированных спиртов и ММТ, связан с уменьшением в результате локализации значительно деформированного слоя полимера между частицами дезинтегрированной органоглины и снижения сдвиговой деформации матрицы вблизи высокодисперсных частиц ММТ. С увеличением доли интеркаляционных и особенно эксфолиационных морфологий (по результатам моделирования методом молекулярной динамики в соответствии с методикой [269]) для фторсодержащего эксфолиированного полиуретанового композита, содержащего 0,1 % масс. $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}(40\%)$ –ММТ, объемная доля межфазной области весьма велика (до 60 % при толщине межфазного слоя ≈ 5 нм и ее вклад в свойства композиционного материала является существенным) данный процесс усиливается с формированием граничной пленки на поверхности полимерного образца и дорожки трения. При этом межфазный слой между матрицей и наполнителем рассматривается как ключевая область взаимодействия, которая во многом определяет свойства конечного материала [270, 271].

Особенности специфического разрушения тонких поверхностных слоев при трении полимерных образцов, обусловленные модифицирующим влиянием композиций на основе полифторированных спиртов и ММТ, сказываются на

антифрикционных свойствах вследствие изменения адгезионной и деформационной составляющих. При трении полиуретанов, содержащих полифторированные спирты, иммобилизованные на ММТ носителе, создается граничный смазочный слой, обогащенный $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ группами, играющим важную роль в обеспечении высоких трибологических характеристик [98, 138–140, 237–239]. Как видно из таблицы 67, в тончайшем поверхностном слое на глубине не превышающей 3 нм методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии был обнаружен фтор, причем по мере истирания полимерного образца его концентрация несколько увеличилась.

Таблица 67 – Концентрации некоторых элементов в конце 1-го часа трения на поверхности полиуретановых эластомеров, модифицированных 3,5 % масс. $\text{N}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{OH}(61,5\%)-\text{ММТ}$

Элемент	Содержание, % ат.			
	Полидиенуретановая композиция ¹		Полиэтиленуретановая композиция ²	
	до трения	после трения	до трения	после трения
F	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$

¹ на основе олигодиендиола ПДИ-1К; ² на основе олигодиендиола Krasol LBH-3000 и тиокола марки П.

Одним из наиболее важных факторов, определяющих триботехнические характеристики полимерных материалов при трении, является положительный градиент механических свойств по глубине полимерного образца, способствующий локализации процессов передеформирования в его поверхностном слое [226–228]. На рисунке 53 приведена зависимость микротвердости полиуретановых образцов. В поверхностном слое на глубине менее 5 мкм микротвердость модифицированных образцов существенно выше, чем исходного полиуретана.

На глубине более 10 мкм микротвердость модифицированных материалов также несколько выше, чем у исходного полиуретана. В незатронутых трением слоях наиболее высокий показатель микротвердости модифицированных полимеров обусловлен эффектом армирования полиуретановой матрицы высокодисперсными частицами ММТ с иммобилизованным полифторированным спиртом, а также многоцентровыми протонодонорными и протоноакцепторными взаимодействиями на границе «модификатор – макромолекула».

Наряду с изменением микротвердости эластомеров, в зависимости от химического строения ПФС как модификаторов ММТ, изменяется способность эластомерной поверхности к смачиванию (рисунок 54). Из сопоставления краевых углов смачивания немодифицированных эластомеров видно, что поверхность образца оказывается практически неизменной до и после трения.

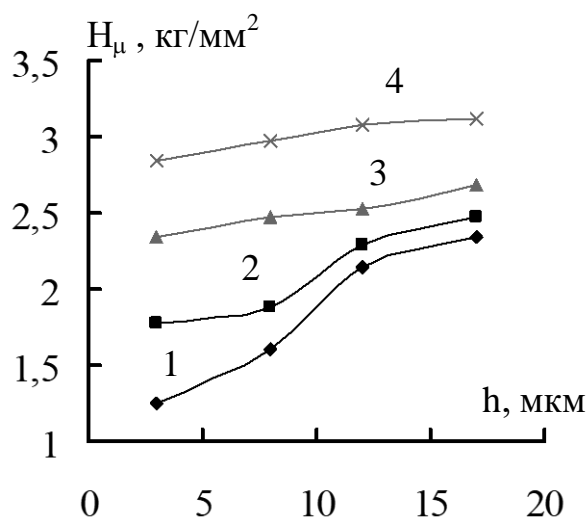


Рисунок 53 – Зависимость микротвердости H_{μ} по глубине h полидиуретановых образцов (на основе олигодиендиола ПДИ-1К) в конце 1-го часа трения. Содержание модификатора составляло 3,5 % масс.

1 – исходный полимер,
 2 – ММТ (без полифторированного спирта),
 3 – $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}$ (22,3%)–ММТ,
 4 – $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{OH}$ (44%)–ММТ.

Причина этого заключается в характере процесса трения, которое заканчивается значительной деформацией образца и практически полным обновлением всей поверхности. Введение в полиуретановую матрицу композиций на основе полифторированных спиртов и ММТ приводит к изменению свойств поверхности, что свидетельствует об образовании микропор и достижением капли воды окисленных участков (после трибологических испытаний), образующихся на поверхности в результате трения.

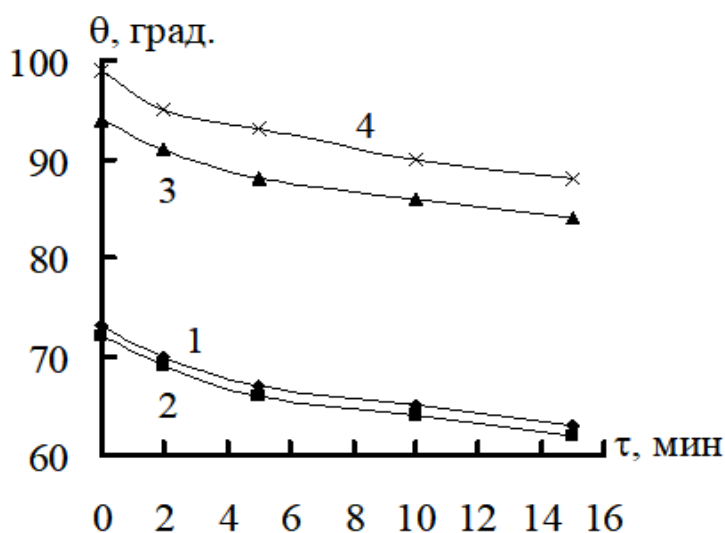


Рисунок 54 – Зависимость краевого угла смачивания θ поверхности полидиуретановых эластомеров (на основе олигодиендиола ПДИ-1К) до и после 1-го часа трения от времени выдержки τ капли. Содержание $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{OH}$ (44%)–ММТ составляло 3,5 % масс.

До трения: 1 – исходный полимер,
 3 – модифицированный полимер;
 После трения: 2 – исходный полимер,
 4 – модифицированный полимер.

Влияние вводимых фторсодержащих модификаторов не ограничивается только периодом трения, но существенно сказывается и во время периода хранения образцов. Через один месяц после испытаний измерение краевого угла смачивания, проведенное на тех же образцах, показали, что его величина изменяется незначительно ($\pm 2^\circ$), что свидетельствует о химической стабильности образовавшейся поверхности [238].

Исследование теплопроводности гетероцепных полимеров, модифицированных композициями на основе полифторированных спиртов и ММТ, позволило установить зависимость коэффициента теплопроводности полиуретановой композиции от химического строения применяемой модифицирующей добавки (таблица 68).

Таблица 68 – Влияние химического строения и содержания композиций на основе полифторированных спиртов и ММТ на коэффициент теплопроводности композиционных полиуретанов (на основе олигодиендиола Krasol LBH–3000 и тиокола марки П)

Степень теломеризации полифторированного спирта	Соотношение спиртовой / алголятной фаз в модификаторе, % об.	Содержание модификатора в полимерной матрице, % масс.	Морфология ¹	Коэффициент теплопроводности композиционного материала λ , Вт/м·К
$n = 2$	–	–	–	0,17
$n = 4^3$	65/35	0,1	Эксфолированный композит	0,20
		0,5		0,22
		6,0		0,30
		6,0 ⁴	Интеркалированный композит	0,24
$n = 4^5$	0/100	6,0	Микрокомпозит	0,19
$n = 6^6$	45/55	6,0	Интеркалированный композит	0,25

¹ обобщенные данные малоуглового рентгеновского рассеяния и электронной микроскопии; ² исходный полимер; ³ органоглина $\text{N}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}(40\%)$ –ММТ получена при 70 °С (время смешения компонентов полимерной композиции 35 мин); ⁴ время смешения компонентов композиции 20 мин; ⁵ органоглина $\text{N}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}(40\%)$ –ММТ получена при 200 °С (время смешения компонентов полимерной композиции 35 мин); ⁶ органоглина $\text{N}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{OH}(61,5\%)$ –ММТ получена при 70 °С (время смешения компонентов полимерной композиции 20 мин). Скорость сдвига при смешении компонентов полимерной композиции составляла 100 с⁻¹.

Увеличение теплопроводности полимерных композиций происходит как в результате заполнения части объема модификатором с большей теплопроводностью, так и по причине образования локальных зон контакта (перколяционная структура) между высокодисперсными частицами органоглины и полимерной матрицей за счет проникновения макромолекулярных цепей

матричного полимера во внутрислоевые пространства слоистого алюмоэпиксида, способствуя структурной фрагментации макромолекулярной системы. В зависимости от характера взаимодействия модификатора и полимерной матрицы (степень дезинтеграции до единичных монослоев частиц ММТ с иммобилизованным полифторированным спиртом, количества высвобождающегося полифторированного спирта из межслоевых пространств носителя, участие данного спирта в химических и физико-химических процессах в макромолекулярной системе (глава 3), совокупно определяющих объемную долю межфазной области, уровень межфазной адгезии и толщину межфазного слоя) коэффициент теплопроводности будет иметь различные значения, как, например, в случае наполнения полиуретанов слоистыми наполнителями, политетрафторэтиленом [226–228].

Увеличение коэффициента теплопроводности модифицированных полимеров играет важную роль в снижении тепловой нагрузки фрикционного контакта (происходит более эффективное рассеяние тепла), способствующее стабильному снижению доли нежелательных трибоокислительных процессов [151–158, 235, 236]. Как видно из данных элементного микрорентгеноспектрального анализа (рисунок 52), модифицирование полиуретанов композициями на основе полифторированных спиртов и ММТ обеспечивает существенное снижение концентрации кислорода (падение интенсивности сигнала линии $O\ K$) в поверхностном слое полимерных образцов после трибологических испытаний.

Эластичные полиуретановые материалы на основе олигодиеолинов находят широкое применение в качестве покрытий различного назначения (спортивного, гидроизоляционного) [150–153, 240–242]. К свойствам покрытий, наряду с высоким комплексом физико-механических показателей предъявляются специальные требования [240–255], изложенные в положениях Международной ассоциации легкоатлетических федераций IAAF с учетом EN 14808, EN 14809 и ГОСТ Р 55529–2013 «Объекты спорта. Требования безопасности при проведении спортивных и физкультурных мероприятий. Методы испытаний» (таблица 69).

В соответствии с исследованиями [240–255, 302] Огреля А. М., Медведева Вас. П., Медведева Вик. П., Лукьяничева В. В. с соотр. взаимодействие элементов в системе «человек – эластичная опора» может включать две фазы: амортизацию (накопление механической энергии) и отталкивание (ее возврат). Материал покрытия должен обеспечивать соответствующее энергетическое взаимодействие в системе «опора – нога», которое характеризуется синхронностью процессов проявления упругой реакции покрытия и отталкивания опорной ноги от покрытия. Кроме того, необходимо учитывать и временны́е характеристики проявления усилий опорной реакции покрытия. Преждевременная реакция эластичной опоры наряду с высоким динамическим модулем упругости может увеличивать напряженность мышц человека, способствуя повышению травмоопасности. Для создания комфортных условий бега необходимо совпадение во времени максимума ответной вертикальной реакции покрытия с началом отталкивания опорной ноги, что обуславливает необходимость оценки динамических свойств покрытий, определяемых состоянием надмолекулярной структуры эластичных полиуретанов [150].

Модификация полиуретановых эластомеров композициями на основе полифторированных спиртов и ММТ способствует получению композиционных материалов с улучшенным комплексом упруго-прочностных характеристик (таблицы 70 и 71). Наиболее выраженный эффект в изменении свойств (физико-механических, динамических и релаксационных) модифицированного полимера наблюдается в случае применения 1Н,1Н,9Н-тригидроперфторнонан-1-ола, иммобилизованного на ММТ носителе. Дезинтеграция до единичных монослоев частиц ММТ с иммобилизованным полифторированным спиртом, а также химические и физико-химические процессы на границе «модификатор – макромолекула» совокупно приводят к закономерному возрастанию твердости, прочности при разрыве и динамического модуля упругости, а также отношения времен релаксации и нагружения τ_p/τ_n полиуретановых эластомеров.

Таблица 69 – Оптимальные показатели (рекомендуемые значения) свойств спортивных покрытий [251–253]

Назначение покрытия	Показатели свойств покрытий							
	основных			вспомогательных				
	Динамический модуль упругости ¹ , МПа	tg угла механических потерь	τ_p/τ_n^2	Твердость по Шор А, усл. ед.	Прочность при разрыве, МПа	Относительное удлинение, %	Эластичность по отскоку, %	Декремент затухания колебательной системы, с ⁻¹
Соревновательное покрытие:								
- для спринтеров	3,5-4,5	0,17-0,2	0,95-1,05	35-55	0,8-2,6	90-200	30-50	120-180
- для стайеров	3,0-3,5	0,2-0,25	0,9-1,0	35-50	0,8-2,6	90-200	30-50	120-180
- для прыгунов	6,0-8,0	0,12-0,17	1-1,05	35-55	1,2-2,6	150-300	30-50	120-180
Тренировочное покрытие	менее 3,5	0,2-0,25	1-1,05	35-50	0,8-2,6	90-300	28-50	140-200
Амортизационное покрытие ³	менее 2,0	0,12-0,15	1-1,25	менее 35	более 0,7	более 60	40-50	120-160
Покрытия конных манежей	более 3,5	0,12-0,2	1-1,05	более 30	более 1,5	более 200	30-50	120-180

¹ метод ударного сжатия; ² для оценки временных характеристик проявления усилий ответных реакций покрытия использовалось отношение τ_p/τ_n времен релаксации (τ_p) и нагружения (τ_n) при ударе, которое адекватно длительности опорного периода стопы легкоатлета при беге; ³ гимнастических и борцовских спортзалов, цирковых арен.

Таблица 70 – Влияние химического строения композиции на основе полифторированных спиртов и ММТ¹ на свойства полидиенуретановых эластомеров (на основе олигодиендиола ПДИ–1К)

Степень теломеризации спирта	Твердость по Шор А, усл. ед.	Прочность при разрыве, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Динамический модуль упругости, МПа	tg угла механических потерь	τ_p/τ_n	Эластичность по отскоку, %	Декремент затухания колебательной системы, с ⁻¹
– ²	34	1,8	180	3,1	0,15	0,84	46	80
$n = 2$	40	2,0	150	3,5	0,14	0,88	44	90
$n = 4$	45	2,3	100	3,9	0,12	0,98	40	130
$n = 6$	42	2,1	130	3,7	0,13	0,95	42	100

¹ использовались образцы органоглины $N(CF_2CF_2)_nCH_2OH(10\%)$ –ММТ, полученной при 70 °С (содержание модификатора в полимерной матрице составляло 6 % масс.); ² исходный полимер.

Таблица 71 – Свойства модифицированных полиуретановых композиций (на основе олигодиендиола Krasol LBH-3000 и тиокола марки II)

Показатель	Содержание модифицирующей добавки в полимерной матрице, % масс.	Модифицирующая добавка			
		Отсутствует	H(CF ₂ CF ₂) ₄ CH ₂ OH(40%)–ММТ	H(CF ₂ CF ₂) ₄ CH ₂ OH	ММТ
Твердость по Шор А, усл. ед.	0,1	32	40	37	30
	1		46	42	32
	3		55	44	35
	3 ¹		57	49	47
	5		50	46	36
	6		47	48	38
Прочность при разрыве, МПа	0,1	2,1	2,5	2,3	1,5
	1		2,7	2,5	1,7
	3		3,0	2,6	1,8
	3 ¹		2,6	1,9	1,1
	5		2,8	2,7	1,9
	6		2,7	2,7	2,2
Динамический модуль упругости, МПа	0,1	3,1	3,5	3,2	2,3
	1		3,8	3,3	2,5
	3		4,0	3,5	2,6
	3 ¹		3,9	3,3	2,5
	5		3,9	3,5	2,7
	6		3,7	3,6	2,8
τ_p/τ_n	0,1	0,90	0,95	0,88	0,80
	1		0,97	0,90	0,82
	3		1,00	0,91	0,83
	3 ¹		0,98	0,90	0,81
	5		0,96	0,94	0,86
	6		0,95	0,94	0,87

¹ приведены свойства материалов, подвергшихся термоокислительному и световому старению: первоначальное термостатирование полимерных образцов при 40 °С в воздушной среде (20 сут) с последующим облучением лампой ДРТ-400 в течение 20 сут при комнатной температуре.

Как видно из данных таблицы 71, наблюдается концентрационно зависимый характер в изменении комплекса свойств модифицированных полиуретановых материалов, обусловленный комплексным синергетическим влиянием применяемых модификаторов на надмолекулярную структуру рассматриваемого гетероцепного полимера. Важно отметить, что введение в состав полиуретановых композиций 3 % масс. $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}(40\%)$ –ММТ обеспечивает повышение сопротивления раздиру с 2,9 кН/м (исходный полимер) до 3,7 кН/м (модифицированный полимер), в то время как модифицирование полиуретановых композиций в аналогичной дозировке 1Н,1Н,9Н-тригидроперфторнонан-1-олом (без глины) и ММТ (без полифторированного спирта) не приводит к существенному возрастанию данного показателя (значения сопротивления разрыва не превышают 3,1 кН/м и 2,2 кН/м соответственно).

Термоокислительное и световое старение (условия испытаний приведены в сноске ¹ под таблицей 71) полиуретановых композиций, содержащих 3 % масс. $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}(40\%)$ –ММТ, способствует незначительному снижению сопротивления раздиру до 3,5 кН/м (твердость по Шор А возрастает всего на 2 усл. ед.), что указывает на стабилизирующее влияние композиций на основе полифторированных спиртов и слоистого алюмосиликата. При этом после старения величина этого показателя для исходного полимера, а также модифицированного 1Н,1Н,9Н-тригидроперфторнонан-1-олом и ММТ составляет 2,1 кН/м, 2,5 кН/м и 1,8 кН/м соответственно.

Таким образом, реорганизация надмолекулярной структуры ПКА, ПЭТФ и полиуретановых эластомеров под влиянием полифторированных спиртов, иммобилизованных на ММТ носителе, обеспечивает повышенную устойчивость разработанных полимерных композиционных материалов в условиях многофакторных процессов деструкции макромолекул.

6 Структурно-химические особенности влияния на термо-, огне- и светостойкость гетероцепных полимеров композиций на основе полифторированных спиртов и монтмориллонита

Уникальной особенностью композиций на основе полифторированных спиртов и ММТ является комплексное синергетическое воздействие на формируемую надмолекулярную структуру гетероцепных полимеров фторорганической компоненты, продуктов химического и физико-химического взаимодействия спирта с носителем, а также минеральной основы глины. Однако в условиях повышенных температур (включая нежелательные трибохимические процессы в условиях трения полимеров), УФ-излучения и открытого пламени особое значение имеет участие рассматриваемых модифицирующих добавок в связывании макрорадикалов, обрыве радикальных процессов в газовой и конденсированной фазах.

Применение метода ЭПР спектроскопии позволяет проанализировать структурно-химические особенности композиций на основе полифторированных спиртов и ММТ глин, оказывающих непосредственное влияние на термо-, огне- и светостойкость модифицированных ими полимерных материалов (рисунок 55).

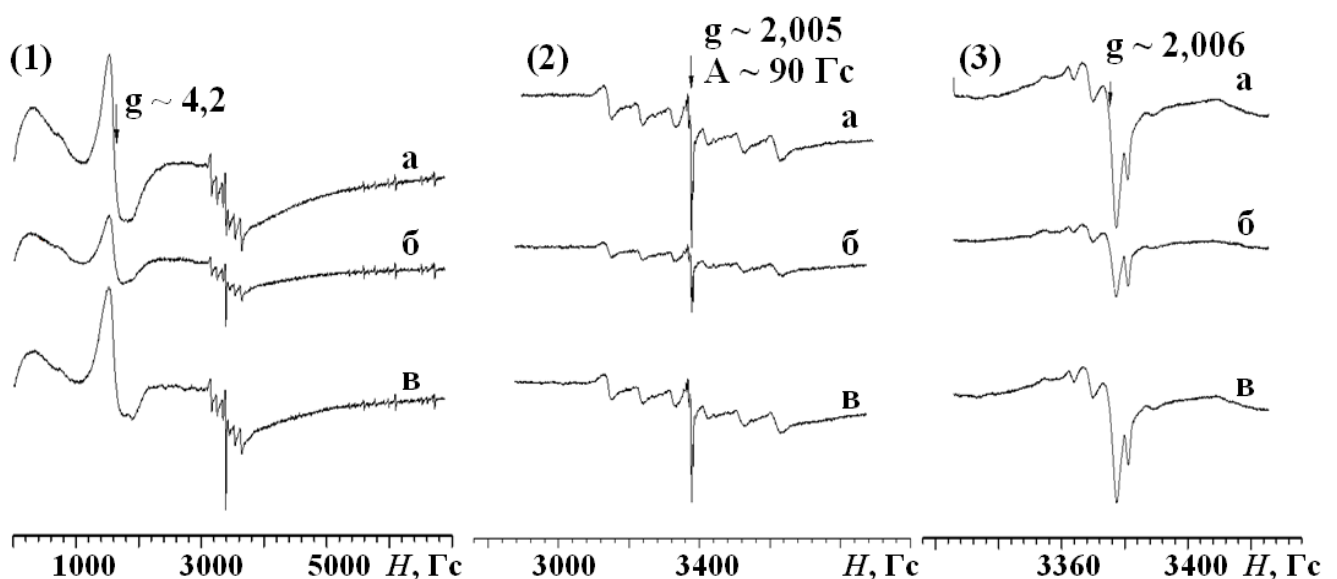


Рисунок 55 – Обзорные (1) и выделенные (2, 3) из обзорных ЭПР спектры (25 °С): а – исходный ММТ; б – $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}(22,3\%)$ –ММТ; в – $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}(40\%)$ –ММТ.
 H – магнитное поле.

В спектрах исходной и обработанной полифторированными спиртами глины сигналы изоморфных высокоспиновых ионов Fe^{3+} ($J = 5/2$) в ромбических октаэдрических позициях (Al^{3+}) представлены линиями $H = 700$ Гс ($g = 9,0$) и $H = 1700$ Гс ($g = 4,2$) [377–380]. Взаимодействующие между собой ионы Fe^{3+} в соседних катионных позициях регистрируются в виде широких асимметричных линий $\Delta H = 600$ Гс ($g = 2,0$) и $\Delta H = 900$ Гс ($g = 2,7$) [377, 378]. Сигналы при $g \sim 4,0$ и $g = 4,14$, имеющие малую амплитуду, характеризуют присутствие изолированных ионов Fe^{3+} (в узлах Al^{3+}) с нарушенным октаэдрическим и тетраэдрическим окружением. Линия с $g \sim 3,7$ связана с изоморфными процессами в паре $\text{Fe}^{3+} - \text{Mg}^{2+}$. Узкие линии сверхтонкой структуры (ССТ) на ядре со спином $J = 5/2$ в области $g \sim 2,0$ обусловлены ионами Mn^{2+} [377–383].

Парамагнитное железо (использовались образцы глин, в которых его содержание по данным ЭПР спектроскопии составляло 1,1, 3,3 и 5,0 % масс.), а также Льюис-кислотность ММТ (прежде всего на краях алюмосиликатных слоев), связанная с процессами изоморфного замещения в его кристаллической структуре, совокупно позволяют принимать одиночные электроны от молекул-доноров, связывая тем самым органические свободные радикалы, показанное в работах Д. Соломона, Дж. Жу [384, 385], и способствуя повышению устойчивости разработанных полимерных материалов (переход $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ приводит также к заметному изменению отношения $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ (линии 714 эВ, 720 эВ и 721 эВ в спектре $\text{Fe}2p$) в рентгеновских фотоэлектронных спектрах) (таблица 72):

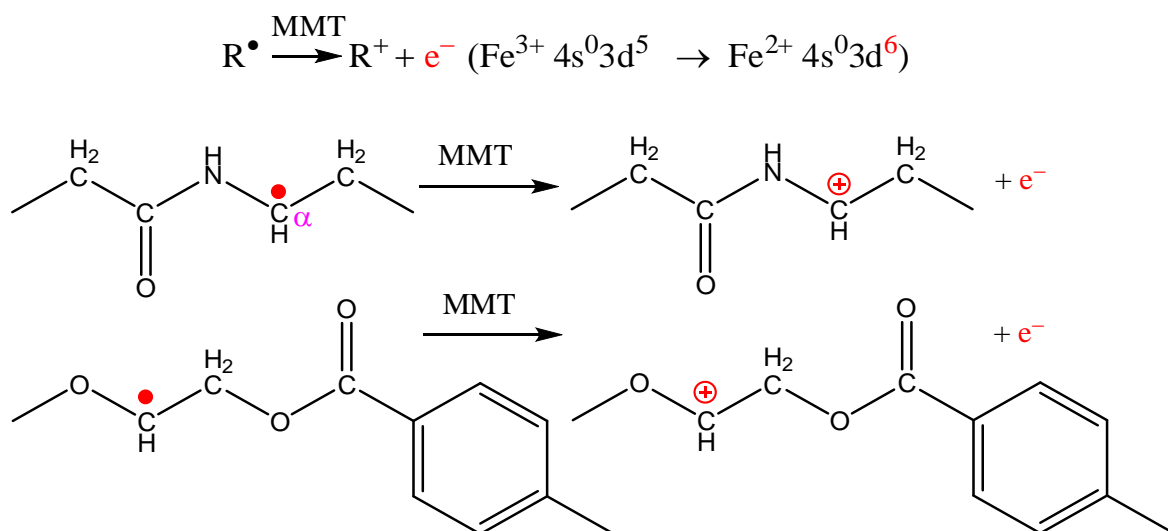


Таблица 72 – Влияние содержания парамагнитного железа в составе 0,1 % масс. модифицирующих добавок на термоокислительную стабильность (по данным ТГА) ПКА (бруски)

Модифицирующая добавка	Содержание парамагнитного железа, % масс.	Температура начала интенсивного разложения, °С
–	–	354
ММТ	1,10	357
ММТ	3,30	362
ММТ	5,00	360
$\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}(40\%)\text{-ММТ}^1$	3,30	368

¹ при содержании 0,1 % масс. $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}$ (без глины) температура начала интенсивного разложения модифицированного ПКА составляет 360 °С.

Несмотря на некоторую общность спектров ЭПР исходного и модифицированного полифторированными спиртами ММТ, удается выделять ряд отличий, связанных с существенным перераспределением интенсивности резонансных линий во всем рассматриваемом диапазоне. Так, для фторорганоглины при $H = 100\text{--}1000$ Гс и, особенно, при $H = 1100\text{--}1800$ Гс свойственно изменение ширины линий и формы сигналов (характера асимметричности), а также частичное смещение их центра тяжести в область больших значений H . Спектры ЭПР исходной и фторорганоглины включают сигналы от парамагнитных центров ионов переходных металлов, а также от дырочных центров, обусловленные наличием O^- , Al-O^- , Si-O^- , $\text{Al-O}^- \text{-Al}$, включая гетеровалентный изоморфизм $\text{HO}^- \rightarrow \text{O}^{2-} \rightarrow \text{O}^-$ [377–383]. Форма кислорода O^- является парамагнитной ($J = 1/2$) и обладает чрезвычайно высокой реакционной способностью.

Совокупность изменений в ЭПР спектрах ММТ под влиянием вводимого полифторированного спирта и происходящих химических и физико-химических превращений связана с реорганизацией его структуры не только на поверхности пластин, но и во внутрислоевых пространствах глины, путем формирования органоминеральных комплексов (включая фторированные алкоголяты) и иерархических структур, изменяющих совокупно характер диполь-дипольных, обменных взаимодействий и вклад ССТ за счет искажений кристаллической решетки алюмосиликата.

Химическое строение применяемых полифторированных спиртов определяется наличием у них протонодонорной $\text{H}-\text{CF}_2-$ группы (помимо $\text{HO}-$ группы), которая отсутствует, например, у спиртов $\text{F}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$. Как видно из данных таблицы 73, это обстоятельство оказывает решающее влияние на характер изменения термо-, огне- и светостойкости полимерных материалов.

Таблица 73 – Влияние 2 % масс. композиции на основе полифторированных спиртов и ММТ на термо-, огне- и светостойкость полидиуретановых эластомеров (на основе олигодиендиола ПДИ-1К)

Модификатор	Температура начала интенсивного разложения (воздух), °С	Кислородный индекс, % об.	Остаточная прочность при разрыве**, %
—*	175	18	47
$\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}(40\%)-\text{ММТ}$	190	23	66
$\text{F}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}(40\%)-\text{ММТ}$	181	20	55

* исходный полидиуретан; ** полимерные образцы первоначально подвергались термоокислительному старению (30 сут при 60 °С), а затем фотооблучению $\lambda = 240-320$ нм (30 сут при комнатной температуре).

Горение исходного полиуретана характеризуется обильным каплепадением, зажигающим гигроскопическую вату, искрообразованием и коптящим пламенем. Однако при горении фторполимерного композита, содержащего 1Н,1Н,9Н-перфторнонан-1-ол, иммобилизованный на ММТ глине, значительная часть поверхности покрывалась плотным коксом, который был представлен пористыми и губчатыми структурами с весьма развитой поверхностью (рисунки 56 и 57).

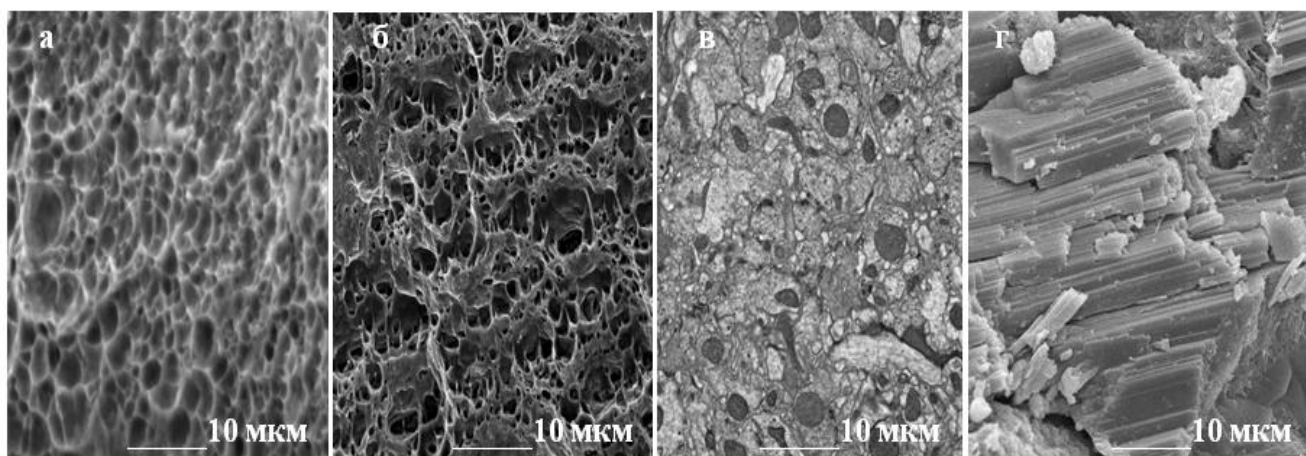


Рисунок 56 – Электронные микрофотографии карбонизованного слоя, образующегося при горении полидиуретановых эластомеров (на основе олигодиендиола ПДИ-1К): а – полидиуретан, содержащий 2 % масс. $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}(40\%)-\text{ММТ}$; б – полидиуретан, содержащий 2 % масс. $\text{F}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}(40\%)-\text{ММТ}$; в – полидиуретан, содержащий 5 % масс. ММТ; г – полидиуретан, содержащий 0,8 % масс. $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}$.

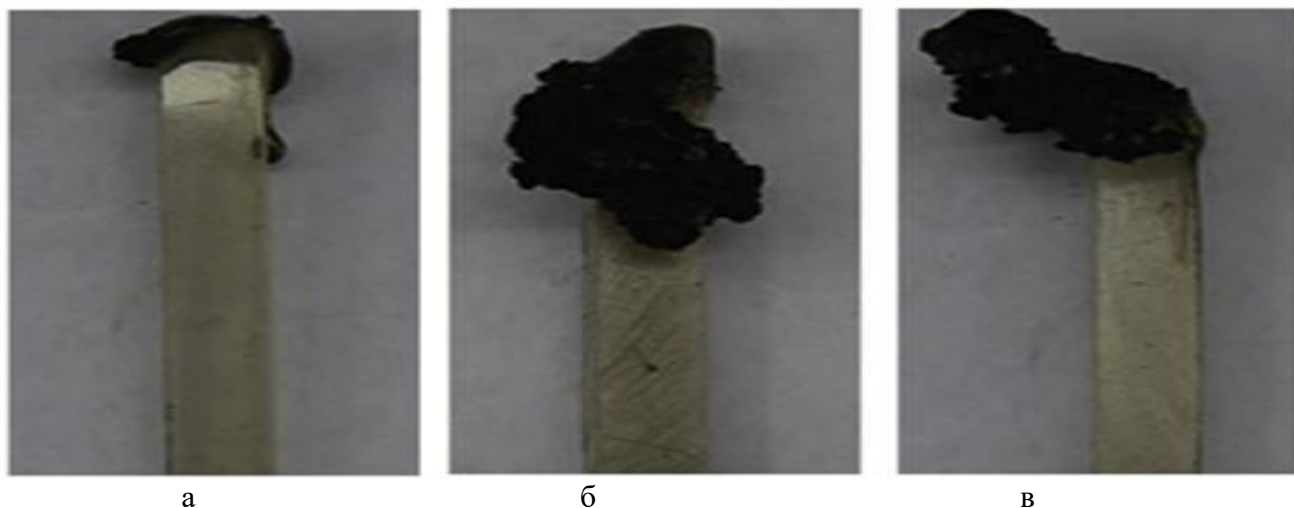
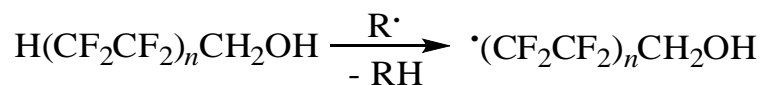


Рисунок 57 – Формирование коксовой шапки при горении полидиуретановых эластомеров (на основе олигодиедиола ПДИ-1К): а – исходный полидиуретан; б – полидиуретан, содержащий 2 % масс. $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}(40\%)\text{-ММТ}$; в – полидиуретан, содержащий 2 % масс. $\text{F}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}(40\%)\text{-ММТ}$.

Совместное использование методов рентгенофазового и микрорентгеноспектрального анализа позволили установить состав карбонизованного слоя (коксовая шапка), который включал частицы графита и глины, содержащие азот (1,5 % ат.) и фтор (0,002 % ат.).

Причиной повышенной устойчивости полимерных материалов, содержащих композиции на основе полифторированных спиртов химического строения $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$ является генерирование из них электрофильных радикалов:



Методами квантово-химического анализа и ЭПР спектроскопии в условиях ^{60}Co γ -радиационного облучения 1Н,1Н,9Н-перфторнонан-1-ола (при 77 К, 300 К и путем варьирования доз облучения) исследованы возникающие парамагнитные центры и охарактеризовано их строение (рисунки 58 и 59, таблица 74). Показано, что на первоначальном этапе облучения полифторированных спиртов наблюдается следующее равновесие $\cdot(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OH} \rightleftharpoons \text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{O}\cdot$ (для концевых радикалов характерна линия с расщеплениями между компонентами 440 Э), причем фторалкоксильный радикал стабилизирован

внутримолекулярными взаимодействиями $\text{CF}_2\text{H}\cdots\text{O}-\text{CH}_2$ и $\text{CH}_2\cdots\text{F}_2\text{C}$. Данные радикальные частицы имеют линейное строение и отличаются от нефторированных аналогов тем, что сохраняются тетраэдрическая конфигурация.

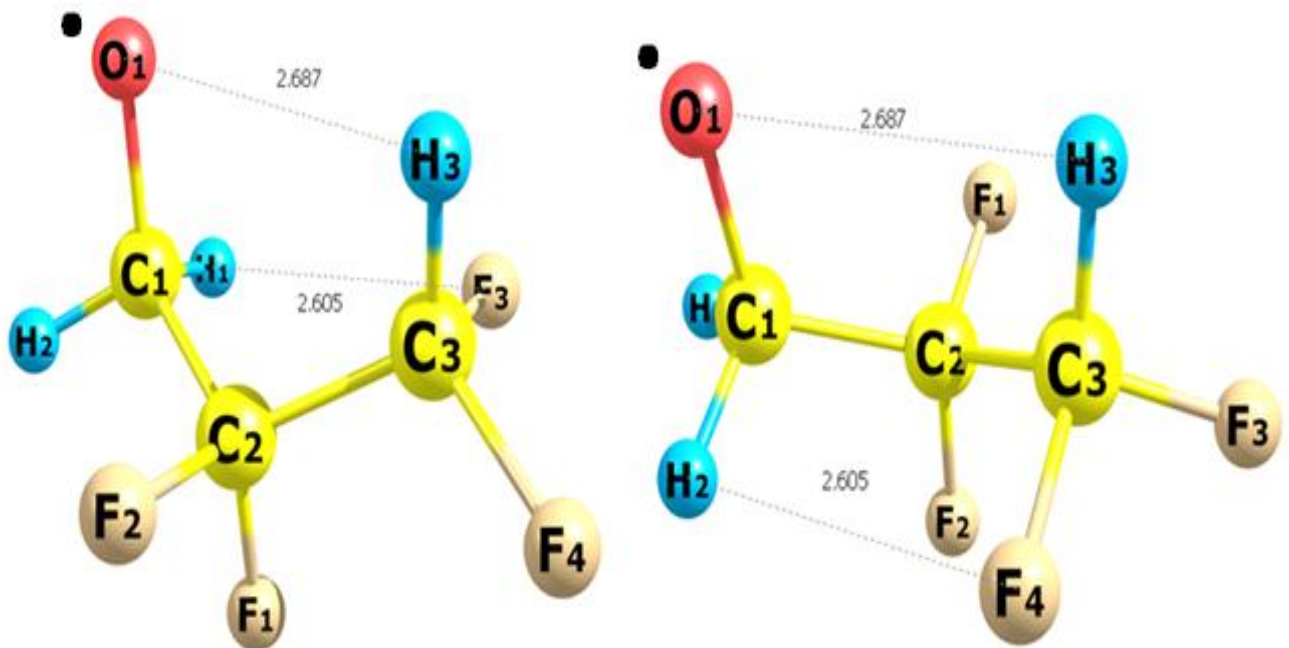
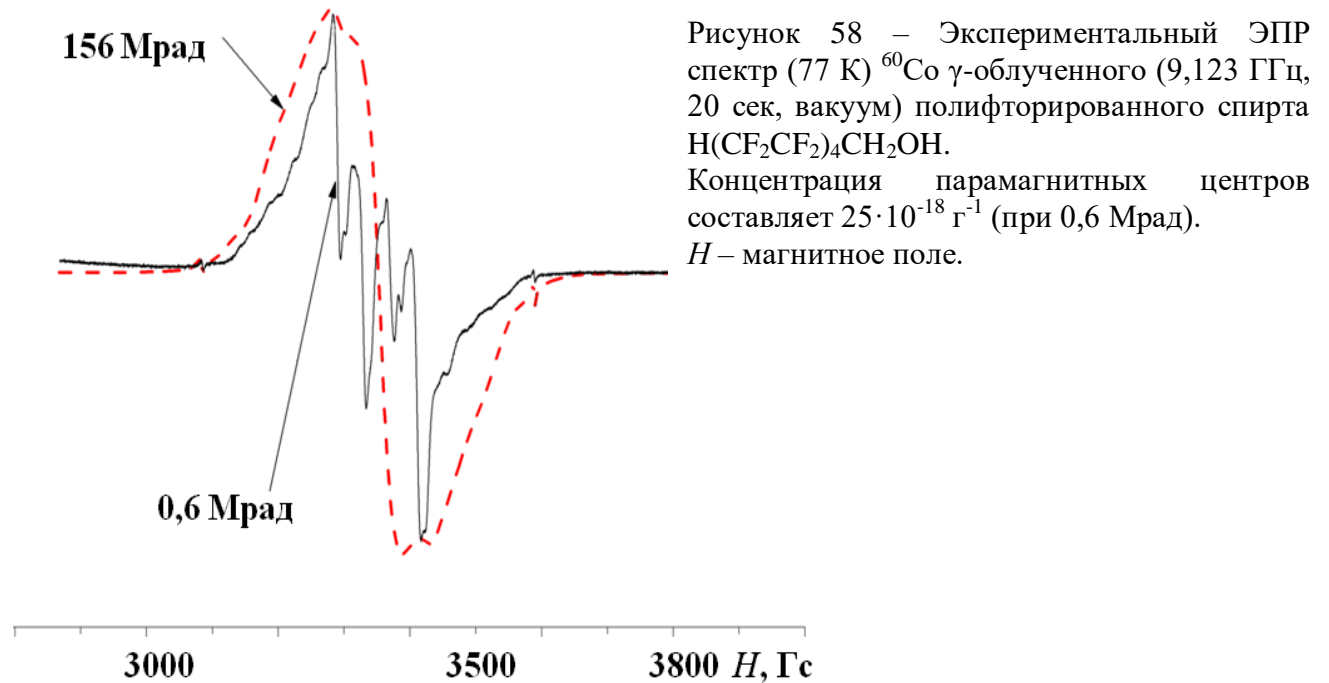


Рисунок 59 – Конформации фторалкоксильных свободных радикалов с наименьшим значением полной энергии E (расчет проведен методом РМ7 в пакете программ МОРАС, мультиплетность 2, заряд 0). Длины H -связей указаны в Å . Указанные конформации характеризуются наименьшим расстоянием $\text{O}(1)-\text{H}(3)$.

При дальнейшем радиолизе были зарегистрированы срединные радикалы $-\text{CF}_2-\text{C}^\bullet\text{F}-\text{CF}_2-$ (линия с расщеплениями между компонентами 210 Э), которые также обнаруживали при облучении поли-, перфторированных соединений и описаны в исследованиях С. Р. Аллаярова, В. М. Бузника и др. [386–396]. Участие свободно-радикальных частиц, образующихся из полифторированных спиртов, в макромолекулярной системе, подвергшейся тепловому или УФ-воздействию, обусловлено их взаимодействием с соответствующими с макрорадикалами, приводя к обрыву радикальных процессов, как в газовой, так и конденсированной фазах.

Таблица 74 – Характеристика парамагнитных центров, образующихся при радиолизе (0,6 Мрад) полифторированного спирта $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}$ (обобщенные данные квантово-химического исследования методами *ab initio*, DFT и PM7)

Время радиолиза, с	Химическое строение свободного радикала	Содержание, % об.
5	$\bullet(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}$	91
	$\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{O}^\bullet$	5
	$\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{C}^\bullet\text{NOH}$, $-\text{CF}_2-\text{C}^\bullet\text{F}-\text{CF}_2-$, бирадикалы	4
20	$\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{O}^\bullet$	48
	$-\text{CF}_2-\text{C}^\bullet\text{F}-\text{CF}_2-$ (синглет при 77 К, дублет квинтетов при 300 К ¹)	40
	$\bullet(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{CH}_2^\bullet$, $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4^\bullet$, $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{C}^\bullet\text{NOH}$, бирадикалы	12

¹ по данным экспериментальной ЭПР спектроскопии.

Полуэмпирическим квантово-химическим методом MNDO, встроенным в программу Firefly, который частично основан на исходном коде GAMESS (US), в приближении изолированной частицы в газовой фазе с оптимизацией геометрии по всем параметрам стандартным градиентным методом было исследовано геометрическое и электронное строение фторированных свободных радикалов $\bullet(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$ и $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{O}^\bullet$ (таблицы 75–77). Как видно, возрастание числа групп $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ в структуре свободного радикала способствует закономерному изменению полной энергии.

Таблица 75 – Оптимизированные длины связей, валентные углы и заряды на атомах частицы $\bullet\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$

Длины связей	R, Å	Валентные углы	Град	Атом	Заряды на атомах
C(2)–O(1)	1,39	C(2)–O(1)–H(5)	112	O(1)	–0,308
C(3)–C(2)	1,60	C(3)–C(2)–O(1)	108	C(2)	+0,153
C(4)–C(3)	1,57	C(4)–C(3)–C(2)	108	C(3)	+0,463
H(5)–O(1)	0,95	H(6)–C(2)–O(1)	112	C(4)	+0,145
H(6)–C(2)	1,12	H(7)–C(2)–O(1)	112	H(5)	+0,201
H(7)–C(2)	1,12	F(8)–C(3)–C(2)	112	H(6)	+0,018
F(8)–C(3)	1,35	F(9)–C(3)–C(2)	112	H(7)	+0,018
F(9)–C(3)	1,35	F(10)–C(4)–C(3)	122	F(8)	–0,209
F(10)–C(4)	1,31	F(11)–C(4)–C(3)	122	F(9)	–0,208
F(11)–C(4)	1,31			F(10)	–0,137
				F(11)	–0,136

Нумерация атомов:

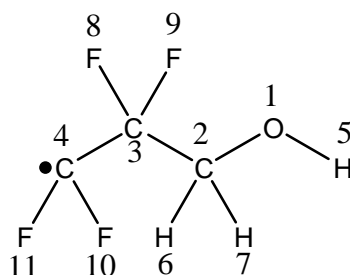


Таблица 76 – Значения полной энергии (E_0), дипольного момента (μ) и заряда на атоме водорода (q_H) гидроксильной группы радикалов $\bullet(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$

Радикальная частица	E_0 , кДж·моль ⁻¹	μ , D	q_H
$\bullet\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$	–257229	3,55623	+0,201
$\bullet(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}$	–466869	3,73490	+0,204
$\bullet(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{OH}$	–676507	3,81901	+0,205
$\bullet(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}$	–886145	3,87166	+0,205
$\bullet(\text{CF}_2\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{OH}$	–1095783	3,88725	+0,205
$\bullet(\text{CF}_2\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{OH}$	–1305420	3,89884	+0,205

Таблица 77 – Значения полной энергии (E_0), дипольного момента (μ) и заряда на атомах кислорода (q_O) и водорода (q_H) HCF_2 -группы радикалов $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{O}\bullet$ по данным метода MNDO

Радикальная частица	E_0 , кДж·моль ⁻¹	μ , D	q_O	q_H
$\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{O}\bullet$	–257095	1,41142	–0,119	+0,073
$\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{O}\bullet$	–466741	1,37300	–0,112	+0,080
$\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{O}\bullet$	–676378	1,35834	–0,110	+0,083
$\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{O}\bullet$	–886016	1,35725	–0,109	+0,084
$\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{O}\bullet$	–1095654	1,33629	–0,108	+0,085
$\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{O}\bullet$	–1305292	1,33555	–0,108	+0,085

Вычисленное по данным метода DFT значение суммарного g -фактора для $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{O}^\bullet$ радикала, составившее 2,017, соответствует его линейной структуре, при которой углы $A1 = 180$ и $A2 = 180$. Начальное геометрическое строение остальных конформаций получено из линейной структуры радикала (нумерация атомов соответствует рисунку 59) путем поворота атома $\text{H}(3)$ вокруг связи $\text{C}(3)\text{--C}(2)$ относительно связи $\text{C}(2)\text{--C}(1)$ на торсионный угол $A1$ при фиксированном $A2$. Торсионный угол $A2$ [$\text{C}(3)\text{--C}(2)\text{--C}(1)\text{--O}(1)$] соответствует повороту атома $\text{C}(3)$ вокруг связи $\text{C}(2)\text{--C}(1)$ относительно связи $\text{C}(1)\text{--O}(1)$.

По совокупным данным методов PM7, функционала плотности DFT (6-31G, пакет программ ORCA) и результатов моделирования в программе SIMFONIA для конформаций фторалкоксильного $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{O}^\bullet$ радикала (в расчете были задействованы свыше 360 конформаций с учетом различных торсионных углов, учитывающих вращение структурных фрагментов частицы) было показано, что для его линейной конфигурации значение полной энергии составляет $E_0 = -54837,076$ эВ и $g = 2,031$ (суммарный g -фактор для $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{O}^\bullet$ составляет $g = 2,016$, значение $E_0 = -54837,436$ эВ).

Степень расслоения в полимерной матрице ММТ с иммобилизованными полифторированными спиртами и соответственно формируемый уровень межфазной адгезии на границе «модификатор – макромолекула» оказывает существенное влияние на температуру начала интенсивного разложения и горючесть композиционного материала (таблицы 78 и 79). Так, при времени смешения компонентов композиции в течение 5 мин частицы фторсодержащей органоглины сохраняют исходные размеры (микрокомпозит), а уже на 20 мин регистрируются интеркалированные структуры, реализуемые когда молекулы компонентов рецептуры и макромолекулы образующегося полимера внедряются в межслоевое пространство ММТ с сохранением упорядоченной слоистой структуры частиц модификатора (рисунок 60). Эксфолированный композит с расслоением частиц органоглины на единичные слои, диспергированные в полимерной матриц, образуется на 35 мин смешения.

Таблица 78 – Влияние структурно-морфологических особенностей распределения модифицирующей добавки на термоокислительную стабильность полидиенуретанового эластомера (на основе олигодиендиола ПДИ–1К)

Модифицирующая добавка	Морфология ¹	Уровень межфазной адгезии	Температура начала интенсивного разложения, °С
–	–	–	175
0,5 % масс. Н(CF ₂ CF ₂) ₄ CH ₂ ОН(40%)–ММТ	Микрокомпозит	1,50	178
	Интеркалированный композит	2,80	181
	Эксфолиированный композит	9,00	185
0,5 % масс. Cloisite 15A ²	Интеркалированный композит	0,71	180
	Эксфолиированный композит	7,10	182

¹ совокупные данные просвечивающей электронной микроскопии и малоуглового рентгеновского рассеяния; ² ММТ, модифицированный солью [(RH)₂(CH₃)₂N]⁺Cl⁻, где R – остаток гидрированных жирных кислот C₁₆–C₁₈ [397].

Таблица 79 – Влияние дисперсности 0,1 % масс. Н(CF₂CF₂)₄CH₂ОН(40%)–ММТ на горючесть полидиенуретанового эластомера (на основе олигодиендиола ПДИ–1К)

Размеры частиц модифицирующей добавки	Время горения, с
– ¹	97
Менее 500 нм	46
Менее 50 нм – 2 %, 50–100 нм – 8 %, менее 1 мкм – 80 %, менее 10 мкм – 10 %	44
Менее 100 мкм	58

¹ исходный полимер.

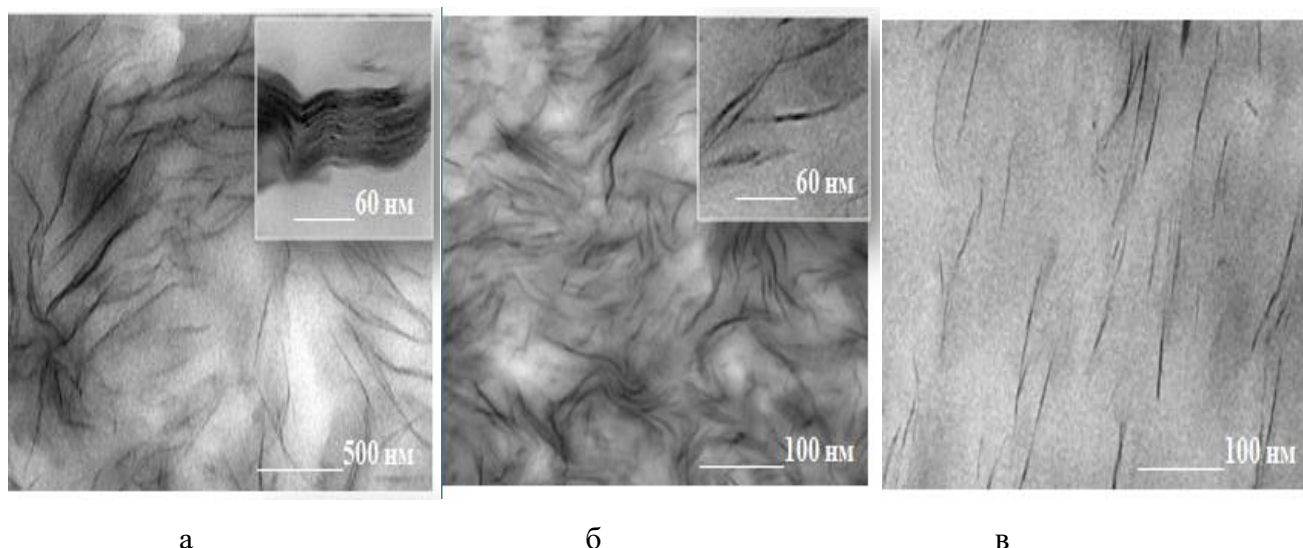


Рисунок 60 – Дезинтеграция частиц ММТ с иммобилизованными полифторированными спиртами (0,5 % масс. Н(CF₂CF₂)₄CH₂ОН(40%)–ММТ) в процессе структурообразования полидиенуретанового эластомера (на основе олигодиендиола ПДИ–1К). Время смешения компонентов композиции (скорость сдвига 100 с⁻¹): а – 5 мин; б – 20 мин; в – 35 мин. Микрофотографии получены методом просвечивающей электронной микроскопии (исследовались ультрамикротомные срезы толщиной ~1 мкм).

Таким образом, механизм повышения термо-, огне- и светостойкости фторполимерных материалов, разработанных на основе гетероцепных полимеров и композиций полифторированных спиртов и ММТ, имеет сложный комплексный характер. С одной стороны, модифицирующее влияние рассматриваемых фторсодержащих добавок заключается в повышении степени совершенства надмолекулярной структуры ПКА, ПЭТФ и полиуретанов. С другой стороны, установлено участие парамагнитных центров (фторированные свободные радикалы, ионы металлов ММТ) в обрыве радикальных процессов. Кроме того, высокодисперсные полиэлементные (включая Si, P, Al, Mg, Ti, Mn, Fe, S) дезинтегрированные частицы органоглины в полимерной матрице служат тепловым и диффузионным барьером («лабиринтный» путь) для фронта горения материала, позволяя смещать процесс в сторону понижения теплового эффекта за счет более эффективного рассеяния тепла, уменьшая тем самым скорость тепловыделения и возможность воспламенения выделяющихся горючих продуктов.

7 Направления практического использования разработанных фторсодержащих материалов

7.1 Сухие смазочные материалы

Совокупность полученных данных по эксплуатационным свойствам ММТ, модифицированного полифторированными спиртами, позволяет рекомендовать разработанный материал в качестве композиционного антифрикционного триботехнического твердого смазочного материала (сухой смазки), который способен работать в условиях динамично изменяющихся удельных нагрузок (таблица 80).

Таблица 80 – Сравнительная характеристика сухих смазок

Сухая смазка	Описание и состав	Условия применения	Недостатки	Коэффициент трения (фрикционная температура)
<i>Разработано в ВолгГТУ</i>				
$\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}(40\%)$ – ММТ	Серо-коричневый высокодисперсный порошок	Рабочие температуры: до + 300 °С	Дегидрофторирование при температурах выше 300 °С	0,01-0,15 ¹ (28-50 °С)
$\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{OH}(44\%)$ – ММТ				0,01-0,09 ² (29-45 °С)
<i>Известные материалы</i>				
OKS-110	Черный порошок MoS_2 , 3-15 мкм	Рабочие температуры: -185...+450 °С	Работает только в сочетании с маслами и консистентными смазками	0,42-0,56 (108-126 °С) заедание узла трения
9200 Almasol	Серо-черная пленочная смазка	Затвердевает в течение 30 мин	Воспламеняется выше +400 °С, срок годности 1 год	0,11-0,15 ³ (64-82 °С) заедание узла трения в конце 1-го ч)
ФОРУМ	Нанопленки фторопласта-4, растворитель	Рабочие температуры: +196...500 °С	Высокая адгезия к металлу, препятствующая снятию смазки	0,05-0,10 ⁴ (50-57 °С)

¹ $v = 0,5-2$ м/с, $P = 0,5$ МПа; ² $v = 0,5-1,5$ м/с, $P = 0,5$ МПа; ³ $v = 0,1-0,5$ м/с, $P = 0,5$ МПа; ⁴ $v = 0,1-3$ м/с, $P = 0,5$ МПа.

В процессе работы (трение между двумя контртелами) полученной сухой смазки на металлических поверхностях образовывался поверхностный слой, обогащенный $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ группами (по данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии), который обеспечил успешное трение образцов при высоких скоростях (1,5–2 м/с).

7.2 Триботехнические материалы на основе поликапроамида

Трение исходного ПКА (образцы представляли собой полимерные диски) характеризуется нестабильностью (интервал колебаний значений коэффициента трения 0,15), высокой температурой фрикционного нагрева и заеданием узла трения к концу 3-го часа (таблица 81). Следует отметить, что наполнение ПКА 1 % масс. монтмориллонитовой глиной способствует снижению коэффициента трения в конце 2-го часа испытаний до 0,80.

Таблица 81 – Сравнительная характеристика триботехнических свойств модифицированного ПКА ($P = 0,5$ МПа, $v = 0,5$ м/с)

Модификатор	Контактная температура, °С		Коэффициент трения ¹		Весовой износ, $г \cdot 10^{-4}$	
	1 ч	2 ч	1 ч	2 ч	1 ч	2 ч
<i>Разработано в ВолГТУ</i>						
исходный ПКА	108	85	0,50	0,95	9	2
1 % масс. $H(CF_2CF_2)_4CH_2OH(40\%)$ –ММТ	55	60	0,35	0,35	2	4
1 % масс. $H(CF_2CF_2)_6CH_2OH(61,5\%)$ –ММТ	40	43	0,14	0,18	1	6
1,5 % масс. $HCF_2CF_2CH_2OH(0,01\%)$ –ММТ + 3 % масс. $HCF_2CF_2CH_2OH(0,01\%)$ –графит	43	51	0,30	0,34	3	9
<i>Известные материалы</i>						
0,1 % масс. $HCF_2CF_2CH_2OH^2$ [138, 195, 272]	44	46	0,16	0,16	1	8
0,1% масс. $H_2N-(CH_2)_5-C(=O)-O-CH_2CF_2CF_2H^2$ [139]	41	44	0,08	0,11	5	3
10 % масс. ПТФЭ + 10 % масс. ММТ [273]	–	190-200	–	0,25	–	–

¹ приведены средние значения; ² интервал колебаний значений коэффициента трения 0,10.

Введение композиций на основе полифторированных спиртов с четной степенью теломеризации (особенно $n = 6$), иммобилизованных на ММТ, приводит к стабилизации коэффициента трения (интервал колебаний его не превышает 0,02) и повышению уровня триботехнических характеристик разработанного фторсодержащего композиционного материала. Исследование поверхностей трения спустя 3 ч трибологических испытаний методами дифракции синхротронного излучения в условиях скользящего падения (рисунок 61), рентгеновской фотоэлектронной (содержание фтора при информационной глубине анализа ≈ 10 нм составляло $\sim 1,3 \cdot 10^{-4}$ % масс., содержание кислорода в 3,2 раза меньше по сравнению с ПКА, наполненным 1 % масс. ММТ, и в 6,1 раз меньше, по сравнению с исходным полиамидом) и ИК-Фурье спектроскопии

(пиковая интенсивность полос поглощения амидных связей [274] $\nu = 3297\text{--}3324\text{ см}^{-1}$ и $\nu = 1531\text{--}1544\text{ см}^{-1}$ уменьшается незначительно (на 1,5–2 %), в то время как для исходного ПКА характерно существенное уменьшение интенсивности на 7–9 %) позволило установить, что структурные изменения (соотношение α - и γ -форм, продуктов трибодеструкции) для ПКА модифицированного композициями на основе полифторированных спиртов с четной степенью теломеризации минимальны.

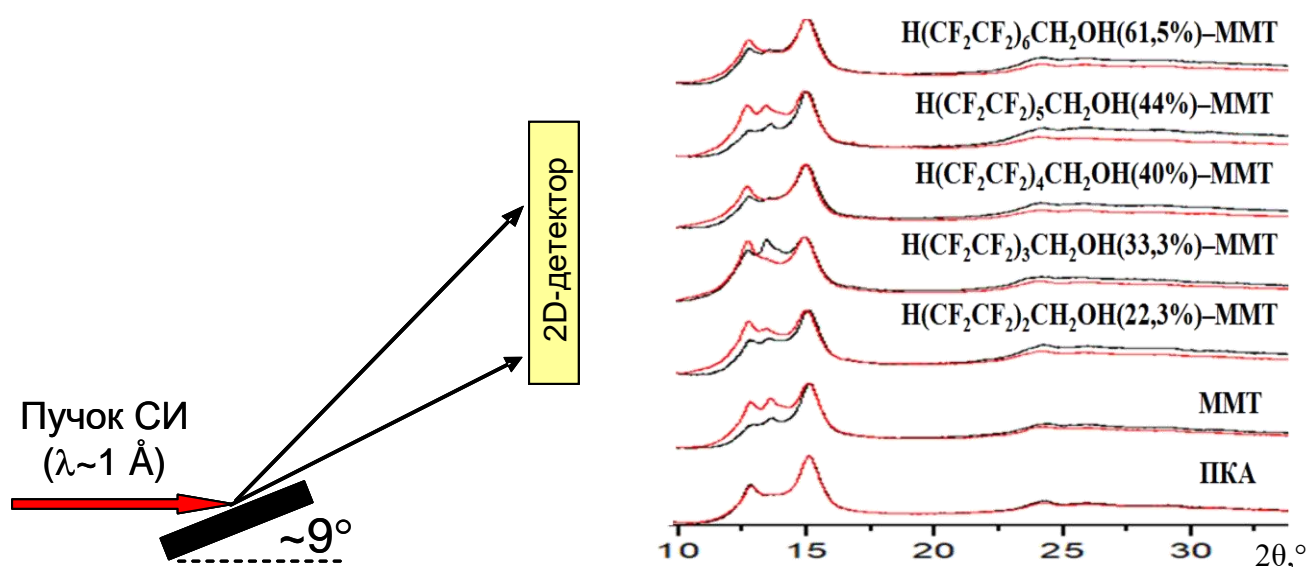
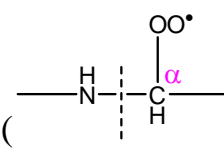
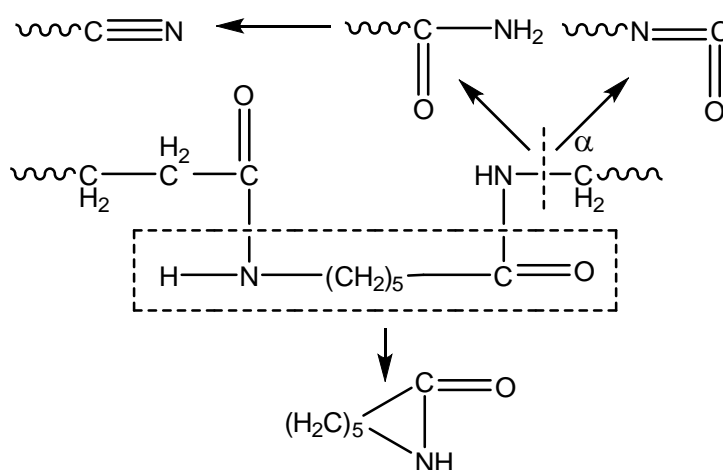


Рисунок 61 – Исследование поверхностей трения методом дифракции синхротронного излучения в условиях скользящего падения (длина волны 1 Å, информационная глубина 500–600 мкм): слева – геометрия эксперимента, справа – экспериментальные дифрактограммы (геометрия Дебая-Шеррера «на пропускание»). 2θ – угол рассеяния. Черным цветом обозначены дифрактограммы полимерных образцов до трения, а красным цветом – после 3 ч трения.

Для ПКА, содержащего только 0,1 % масс. $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (без глины), наблюдаются (уже после 3-го часа) резкие перепады коэффициента трения при работе узла и развившиеся процессы трибодеструкции полимера, начинающиеся с

окисления по α -углеродному атому к амидной связи (), и приводящие к образованию частично сшитой структуры, показанное в исследованиях В. В. Коршака, И. А. Грибовой, А. П. Краснова, А. Н. Карапетяна с сотр. [274, 275]:



7.3 Фторсодержащие полимерные композиционные материалы пониженной горючести

Модификация гетероцепных полимеров композициями на основе полифторированных спиртов и ММТ способствует комплексному их воздействию на надмолекулярную структуру, а также участию парамагнитных центров (фторированных свободных радикалов, глины) в связывании макрорадикалов. Исходные гетероцепные полимеры обладают достаточно высокой горючестью (таблицы 82 и 83).

Таблица 82 – Сравнительная оценка горючести полиуретанов

Модификатор	Кислородный индекс, % об.	Время горения образца, с	Длина сгоревшей части, мм	Скорость горения, мм·мин ⁻¹
<i>Разработано в ВолгГТУ (на основе олигодиендиола ПДИ-1К)</i>				
исходный полиуретан	18,0	97	120 ¹	74,2
5 % масс. Н(CF ₂ CF ₂) ₄ СН ₂ ОН(40%)–ММТ ²	32,0 (самозатухает)	18	6,5	21,7
<i>Известные материалы</i>				
8,9 % масс. антипирена ³	30,0	–	–	–
30 % масс. антипирена ⁴	38,0	–	–	–
74 % масс. антипирена ⁵	84,0	–	–	–
63,2 % антипирена ⁶	–	–	9,0	12,7

¹ сгорает до зажима; ² дополнительно содержит 15 % масс. хлорпарафина ХП-1100 и 10 % масс. хлорпарафина ХП-470 (полидиенуретан, содержащий только ХП-1100 и ХП-470, имеет кислородный индекс 28 % об.); ³ содержит бентонит, модифицированный бутил(трифенил)фосфоний хлоридом, полифосфат аммония и графит [276]; ⁴ содержит микрокапсулированный антипирен на основе полифосфата меламина, продукта конденсации анилина с формальдегидом и кремнийорганического соединения [277]; ⁵ содержит гидроксид алюминия и графит [278]; ⁶ содержит тетрафторборат аммония, триоксид дисурьмы, хлорпарафин ХП-470 и мел (суммарно 235 масс. ч. антипирирующей смеси на 100 масс. ч. олигодиендиола ПДИ-1К) [279].

Таблица 83 – Сравнительная оценка горючести образцов ПКА

Модификатор	Кислородный индекс, % об.
<i>Разработано в ВолгГТУ</i>	
исходный ПКА	19,0
25 % масс. антипирена ¹	32,0 (самозатухает)
<i>Известные материалы</i>	
25 % масс. антипирена ²	29,0
30 % масс. антипирена ³	24,0
12 % масс. антипирена ⁴	35,0

¹ применяемый замедлитель горения включал следующие компоненты: $\text{N}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}$ (40%)–ММТ – 80 % масс., декабромдифенилоксид – 10 % масс., триоксид дисурьмы – 5 % масс., трис(1Н,1Н,5Н-перфторпентоксид) сурьмы – 5 % масс.; ² содержит 1Н,1Н,5Н-перфторпентан-1-ол и антипирен Т-2 (смесь аммонийной соли амида метилфосфоновой кислоты и хлорида аммония), ³ микрокапсулированный в поливинилэтоксигораносилоксановой оболочке [272]; ⁴ содержит монтмориллонит, модифицированный акрилатом гуанидина [280]; ⁴ стеклонаполненный полиамид, содержащий дополнительно Al,P-органические соединения и глину [281].

Так, кислородный индекс ($\pm 0,5$ % об.) ПЭТФ составляет 21 % об., а эластичных полиуретанов (на основе олигодиендиола Krasol LBH-3000 и тиокола марки II) 22 % об. Введение 1 % масс. композиции $\text{N}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}$ (22,3%)–ММТ (в сочетании с 0,1 % масс. оксида магния и 0,1 % полифосфата меламина) обеспечивает возрастание значения кислородного индекса до 28 % об. (ПЭТФ) и 29 % об. (полиуретановая композиция).

7.4 Упаковочные материалы на основе полиэтилентерефталата

Полиэфирные пленки находят широкое применение в качестве упаковочных материалов. Повышение барьерных свойств ПЭТФ достигается введением различных модифицирующих добавок, включая наноглины и органоглины, а также получением многослойных материалов [282].

Снижение газопроницаемости полиэфирных пленок (таблица 84), определенной манометрическим методом, обусловлено диффузионным барьером, создаваемым не только дезинтегрированными высокодисперсными частицами ММТ с иммобилизованным полифторированным спиртом, но и полиассоциативными взаимодействиями между фторсодержащей добавкой и макромолекулами полиэфира, совокупно оказывающих влияние на формирование более плотноупакованных структур с меньшей долей пустот, а также способствуя повышению местного порядка в аморфной фазе.

Таблица 84 – Газопроницаемость и водопоглощение неориентированных аморфных ПЭТФ пленок (20 мкм)

Образец ПЭТФ	Газопроницаемость, $\text{м}^2 \cdot \text{Па}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ (23 °С)			Водопоглощение при 25 °С в течение 7 суток, % масс.
	CO_2	N_2	O_2	
<i>Разработано в ВолГТУ</i>				
Исходный ПЭТФ	$8 \cdot 10^{-12}$	$0,6 \cdot 10^{-12}$	$1,0 \cdot 10^{-12}$	0,5
ПЭТФ + 0,5 % масс. $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}(40\%)\text{-ММТ}$	$1,5 \cdot 10^{-13}$	$1 \cdot 10^{-14}$	$4 \cdot 10^{-14}$	0,1
ПЭТФ + 0,5 % масс. ММТ	$6 \cdot 10^{-12}$	$0,5 \cdot 10^{-12}$	$1,0 \cdot 10^{-12}$	0,6
ПЭТФ + 0,5 % масс. $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}$	$4 \cdot 10^{-12}$	$0,3 \cdot 10^{-12}$	$0,5 \cdot 10^{-12}$	0,3
<i>Известные материалы</i>				
Mylar ¹	–	–	$1,69 \cdot 10^{-19}$	1,3
Mylar ²	$5 \cdot 10^{-11}$	$2 \cdot 10^{-13}$	–	0,4

¹ пищевая полиэфирная многослойная нанокomпозиционная пленка, содержащая 1 % масс. коммерческой органоглины; ² пищевая полиэфирная многослойная нанокomпозиционная пленка, содержащая 0,5 % масс. коммерческой органоглины [282, 283].

Разработанный материал характеризуется более низким водопоглощением, чем, например, описанные в обзорных работах [283, 284] полиэфирные нанокomпозиты (водопоглощение 1,3 % масс.), однако уступает им по проницаемости O_2 ($1,69 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2 \cdot \text{Па}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$).

7.5 Материалы на основе олигомерных композиций

Разработанные фторсодержащие композиционные материалы характеризуются бо́льшим уровнем трибологических показателей, а также более низким водопоглощением по сравнению с известными марками (таблица 85). Учитывая приемлемые значения упруго-прочностных и триботехнических характеристик данные материалы могут быть рекомендованы для создания покрытий легкоатлетических дорожек с улучшенным комплексом свойств.

Полученные фторсодержащие гидроизоляционные покрытия превосходят известные аналоги по термостойкости, однако несколько уступают традиционно используемым маркам (Эластур, ООО «Эластомер») по относительному удлинению и твердости. Вместе с тем, согласно требованиям ГОСТ 30547–90 «Материалы рулонные кровельные и гидроизоляционные. Общие технические

условия» разработанные материалы могут быть использованы для производства гидроизоляционных и кровельных покрытий (таблицы 86 и 87).

Таблица 85 – Сравнительная оценка свойств материалов, применяемых для покрытий легкоатлетических дорожек

Наименование показателя	Название композиции			
	CONIPUR SW, Крамб	Мастер-файбр–1, Мастерфайбр	ХТПЭ–100 [285]	Разработанный материал ¹
Твердость по Шор А, усл. ед.	42	43	50	51
Прочность при разрыве, МПа	1,4	1,2	2,4	2,5
Относительное удлинение, %	150	220	230	120
Динамический модуль упругости, МПа	3,8	3,8	3,7	3,8
Истираемость, г/см ²	0,70	0,50	0,20	0,10
Деформативность при вдавливании - восстанавливаемость, %	88	83	97	85
Водопоглощение через 24 ч, %	0,5	1,0	0,3	0,1
Прочность сцепления с основанием (бетон), МПа, не менее	0,87	0,10	1,34	0,80

¹ материал на основе полидиенуретана, наполненный 5 % масс. $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{OH}$ (61,5%)–ММТ (содержание мела [марка МГФ], оксиэтилированного нонилфенола [Неонол АФ 9–12], полиэтиленгликоля [ПЭГ–200] и глицерина составляет соответственно 90, 1, 1 и 2 масс. ч. на 100 масс. ч. олигодиендиола ПДИ–1К).

Таблица 86 – Сравнительная оценка свойств материалов, применяемых для гидроизоляционных покрытий

Наименование показателя	Название композиции		
	Эластур–К5	ХТПЭ–200 [285]	Разработанный материал ¹
Прочность при разрыве / относительное удлинение после термоокислительного старения (100 °С, 14 суток), %	2,5 / 220	2,7 / 400	2,9 / 120
Прочность сцепления с основанием (сталь Ст3), МПа, не менее	0,90	1,90	0,80
Температура начала трещинообразования при изгибе на брус с закруглением радиусом 5,0±0,2 мм	–45	–68	–71
Гибкость на стержне с радиусом 5±0,2 мм при температуре ³ , °С	–65	–68	–70
Водопоглощение через 24 ч, %	0,5	0,3	0,1

¹ материал на основе политуриуретана, наполненный 6 % масс. $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}$ (40%)–ММТ (содержание мела [марка МГФ], оксиэтилированного нонилфенола [Неонол АФ 9–12], полиэтиленгликоля [ПЭГ–600] и триэтаноламина составляет соответственно 120, 1,5, 1,5 и 5 масс. ч. на 100 масс. ч. олигодиендиола Krasol LBH–3000); ³ при циклических воздействиях образцы подвергались охлаждению до –20 °С и оттаиванию в воде при +15 °С с последующим нагревом до +70 °С.

Таблица 87 – Сравнительная оценка свойств материалов, применяемых для кровельных покрытий

Наименование показателя	Название композиции		
	Мастика полиуретановая, ВНТК	ХТПЭ–300 [285]	Разработанный материал ¹
Твердость по Шор А, усл. ед.	45	50	54
Прочность при разрыве, МПа	1,1	2,2	2,4
Относительное удлинение, %	150	200	110
Остаточная прочность при разрыве после термоокислительного старения (100 °С, 14 суток), %	75	81	85
Водопоглощение через 24 ч, %	0,4	0,3	0,1
Прочность сцепления с основанием (бетон), МПа, не менее	0,23	1,30	0,20

¹ материал на основе полииоуретана, наполненный 3,5 % масс. $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}$ (22,3%)–ММТ (содержание мела [марка МГФ], оксиэтилированного нонилфенола [Неонол АФ 9–12], диоктиладипината [DOA] и глицерина составляет соответственно 110, 1,5, 1,5 и 5 масс. ч. на 100 масс. ч. олигодиендиола Krasol LBH–3000).

8 Экспериментальная часть

8.1 Физико-химические методы исследования и анализа. Аппаратура

Методы рентгеноструктурного анализа

1) Малоугловое рентгеновское рассеяние. Регистрацию кривых МУРР, дифрактограмм на больших углах дифракции и 2D-дебаеграмм проводили при длине волны рентгеновского излучения 1 Å (НИЦ «Курчатовский институт», станция «Структурное материаловедение» Курчатовского источника синхротронного излучения). Электронное накопительное кольцо «Сибирь-2» работало на энергии 2,5 ГэВ со средним током 100 мА. Использовался 2D CCD-детектор Princeton Instruments, оснащенный Пельтье-холодильником для уменьшения собственных шумов. Обработка экспериментальных дифрактограмм (полнопрофильный метод Ритвельда) проводилась с помощью программы «Fit2D». Обработку кривых МУРР (сглаживание, нормировка), учет паразитного рассеяния и внесение коллимационных поправок проводили с помощью комплекса программ «SYRENA». В качестве калибранта угловой шкалы использовался кристаллический стандарт $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Ca}_3\text{F}_{14}$ ($a = 10,24 \text{ \AA}$);

2) рентгеноструктурный анализ на больших углах дифракции. Дифрактограммы были получены на автоматизированных дифрактометрах «Bruker D8 Advance» и «ДРОН-3». Параметры съемки: излучение $\text{Cu}_{K\alpha}$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), Ni-фильтр, ошибка в измерении углов дифракции не превышала $0,005^\circ$. Обработку экспериментальных дифрактограмм осуществляли в программе «Diffrac.Eva» и «Topas». Для количественного описания экспериментальных дифрактограмм из них был вычтен линейный фон некогерентного рассеяния, а наблюдаемые особенности были смоделированы функциями типа Pearson VII.

Элементный анализ и методы исследования поверхности

3) Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия. Фотоэлектронные спектры регистрировали на спектрометрах «VG ESCALAB MK II», «XSAM-800» (Kratos)

и «Axis Ultra DLD» (Kratos). В первых двух приборах использовался магниевый анод с энергией характеристического излучения $Mg_{K\alpha} = 1253,5$ эВ, а в третьем случае монохроматическое $Al_{K\alpha}$ -излучение при мощности рентгеновской пушки 150 Вт. Обзорные спектры и спектры высокого разрешения регистрировали при энергии пропускания 160 и 40 эВ соответственно. Обзорный спектр записывался с шагом 1 эВ, спектры высокого разрешения с шагом 0,1 эВ. Для устранения эффекта зарядки образцов съёмку спектров проводили с использованием нейтрализатора. Калибровку спектров осуществляли по состоянию C–C/C–H, выделенному в спектре C1s, которому была приписана энергия 285,0 эВ, и по низкоэнергетическому состоянию, выделенному в спектре F1s, которому была приписана энергия 689,67 эВ. Образцы закрепляли на держателе с помощью двухсторонней адгезионной ленты и исследовали при комнатной температуре при остаточном давлении в камере спектрометра не превышающем 10^{-10} Торр. Вычитание фона неупругих потерь энергии электронов проводили по методу Ширли для всех спектров высокого разрешения. Концентрации элементов рассчитывали с учётом функции пропускания спектрометра и коэффициентов элементной чувствительности с помощью методов, реализованных в программном обеспечении спектрометров;

4) рентенофлуоресцентный анализ. Определение содержания элементов проводили с помощью приборов «X-MAXINCA ENERGY (OxfordInstruments)» «Bruker AXS». Перед проведением анализа образцы спрессовывали в таблетки;

5) просвечивающая электронная микроскопия. Микрофотографии получали на просвечивающем электронном микроскопе «JEOL JEM-2100» (JEOL). Параметры съёмки: разрешение до 0,14 нм, ускоряющее напряжение 200 кВ;

б) сканирующая электронная микроскопия. Электронно-микроскопические исследования образцов проводили на микроскопе «Versa 3D DualBeam» (FEI) с разрешением до 0,8 нм, включающего двулучевую систему с интегрированными электронным и ионным пучками (качественный и количественный элементный анализ в точке, распределение элементов по линии и на площади);

7) атомно-силовая микроскопия. Исследования проводили на микроскопе «Solver PRO» с кремниевыми зондами с жесткостью 40 Н/м и радиусом кривизны иглы 10 нм в полуконтактном режиме. Для микроскопических и спектральных исследований использовали тончайшие срезы (~1 мкм, ~2 мкм, ~20 мкм) с полимерных образцов с помощью ультрамикротомы «LKB–Ultratome III»;

8) краевой угол смачивания. Измерение краевого угла смачивания твердых поверхностей осуществляли на приборах «DSA30» (Kruss) и «DataPhysics OCA16EC» методом лежащей капли (объем наносимой капли 5 мкл, комнатная температура) с автоматической системой дозирования тестовой жидкости (вода). Измерения проводили не менее 10 раз для каждой точки. Автоматизированный расчет краевого угла смачивания осуществлялся по уравнению Юнга-Лапласа.

Методы спектроскопии

9) ИК-Фурье спектроскопия. ИК-Фурье спектры НПВО снимали на спектрометре «Nicolet–6700», а спектры МНПВО на спектрометре «Nicolet Avatar ESP 360» с использованием кристалла ZnSe с 12-кратным отражением в диапазоне 300–4000 см⁻¹. Спектры жидких веществ снимали в тонком слое (жидкая пленка);

10) спектроскопия комбинационного рассеяния. Рамановские спектры регистрировали на спектрометрах «LabRAM 300 HORIBA–Jobin Yvon», снабженном микроскопом и охлаждаемым CCD детектором (лазер He–Ne, мощность возбуждающего излучения 1 мВт), и «Nicolet NXR FT–Raman 9610» (спектральный диапазон 100–4000 см⁻¹, раман разрешение 4 см⁻¹, полупроводниковый лазер 976 нм);

11) ЯМР спектроскопия твердого тела. Спектры ЯМР ¹H записывали в интервале температур от –150 °С до 80 °С на радиоспектрометре высокого разрешения «Bruker Avance–300» (300,13 МГц) и спектрометре «Tesla BS567A» с использованием методики медленного прохождения и автодинной схемы регистрации сигнала ЯМР широких линий ($f_{\text{rez}} = 81$ МГц). Величины химических сдвигов определены относительно тетраметилсилана. Анализ спектров проводили

с использованием разработанной в ИХТТ УрО РАН программы, учитывающей рассчитанные атласы спектров от одно-, двух- и трехспиновых систем [301]. Спектры ЯМР ^{19}F (Фурье ЯМР спектрометр «Bruker Avance III» 400 МГц) при температуре 25 °С в условиях вращения под магическим углом (MAS) были получены во внешнем магнитном поле 9,4 Тл с использованием ротора диаметром 4 мм и частоте вращения образца 10 кГц (химические сдвиги ЯМР ^{19}F измеряли относительно сигнала CFCl_3).

12) ЯМР (^1H и ^{13}C) спектроскопия. Спектры веществ в растворителе регистрировали на приборе «Varian Mercury Plus» (рабочая частота 300 МГц, внутренний стандарт – тетраметилсилан);

13) ЭПР спектроскопия. Спектры ЭПР образцов снимали на радиоспектрометре «Bruker ELEXSYS E 500» («Bruker BioSpin GmbH»). Температуру образца поддерживали с точностью $\pm 1^\circ$ К. Моделирование спектров ЭПР проводили по программе «SIMFONIA»;

14) *Хроматомасс-спектроскопия*. Исследования выполнялись на приборе «Saturn–2100» («Varian», США) с положительной ионизацией, диапазоном измеряемых масс 10–650 а.е.м. $\cdot\text{с}^{-1}$ и чувствительностью электронного удара в режиме полного удара 1 пг по октафторнафталину с соотношением хроматографического пика сигнал / шум 50:1.

Методы термического, термомеханического и динамического механического анализа

15) Синхронный термический анализ, сопряженный с ИК-Фурье спектрометром. Кривые ТГ, ДТА и ДТГ регистрировали на синхронных термоанализаторах «Netzsch TG 209 F1 Libra» и «Netzsch STA 449F3» (среда азот, воздух; платиновые и алюминиевые тигли), совмещенных с ИК-Фурье спектрометром («Bruker»). Масса исследуемых образцов 34–36 мг. После помещения в систему термовесов, образцы выдерживались при температуре 30 °С в течении 10 мин с функцией STC (sample temperature control) и далее нагревались с линейной скоростью в 0,1–10 град $\cdot\text{мин}^{-1}$. Термогравиметрическая система была

соединена через транзитную линию с ИК-Фурье спектрометром, температура которой составила 250 °С, температура газовой ячейки спектрометра составила 200 °С. ИК-Фурье спектры выделяющихся газов были сняты при спектральном разрешении в 4 см⁻¹ и диапазоне от 4000 до 500 см⁻¹ при скорости сканирования в 16 спектров. В качестве защитного газа использовался азот высокой чистоты (99,999 %) подключаемый в систему через фильтр SGT (Moisture trap), в качестве продувочного газа окислителя был использован воздух. Скорости потока газа составили: 45 мл·мин⁻¹ (защитный) и 30 мл·мин⁻¹ (продувочный);

16) синхронный термический анализ, сопряженный с квадрупольным масс-спектрометром. Кривые ТГ и ДСК снимали на синхронном термоанализаторе «Netzsch STA 449 C Jupiter», сопряженном с квадрупольным масс-спектрометром («QMS 403C Aeolos») для анализа газообразных продуктов разложения (платиновые тигли). Масса исследуемых образцов составляла 34–36 мг при скорости их нагрева равной 10 град·мин⁻¹;

17) синхронный термический анализ, сопряженный с газовым хроматографом и масс-спектрометром. Количественный анализ газообразных продуктов разложения полимеров в воздушной среде проводили на термоанализаторе «ТГА–IST16–ГХ/МС» («Mettler Toledo») с платиновыми тиглями, совмещенном с системой газовой хроматограф / масс-спектрометр;

18) дифференциальная сканирующая калориметрия. Теплофизические исследования проводили на калориметрах с платиновыми тиглями «DSC Excellence» («Mettler Toledo») и «DSC 204F1» («Netzsch») в токе азота в интервале температур от –150 °С до 300 °С. Параметры съемки термограмм ДСК: скорость нагрева от 0,1 град·мин⁻¹ до 10 град·мин⁻¹, скорость охлаждения 2 град·мин⁻¹, навеска 10–21 мг, среда аргон, воздух. Значения теплоты плавления $\Delta H_{пл}$ для 100 % кристаллического полимера брали из «ATHAS DataBank». Степень кристалличности рассчитывали из уравнения:

$$x_{кр} (\%) = 100 \cdot \Delta H_{пл} / \Delta H_{пл}(100\%).$$

Для полиамидных и полиэфирных материалов с целью исключения влияния предыстории образцов на структуру, измерения также проводили на пробах, предварительно нагретых в ячейке калориметрического блока до 200 °С (300 °С), термостатированных при этой температуре в течение 1 мин, и затем повторно использованных для анализа. Ошибка в определении степени кристалличности не превышала ± 2 %, а температурного положения (пик) температур кристаллизации и стеклования $\pm 1,5^\circ$;

19) термомеханический анализ. Регистрацию термомеханических кривых проводили в интервале температур от -150 °С до 250 °С на плоскостном пластометре «ПП-1» (скорость нагрева 10 град·мин⁻¹, нагрузка 8 кгс/см²) и «Netzsch TMA 402F1 Hyperion» (среда воздух, скорость нагрева 4 град·мин⁻¹). Величина силы и значение ее амплитуды при синусоидальной модуляции подбирались для каждого образца в зависимости от размеров и модуля упругости;

20) динамический механический анализ. Температурные зависимости механических характеристик (E' , E'' , $|E|$ и тангенса угла механических потерь) в интервале температур от -150 °С до 200 °С (растяжение, трехточечный изгиб) регистрировали на приборах «DMA 242C» («Netzsch») и «DMA/SDTA» («Mettler Toledo») при частотах 0,1, 1 и 10 Гц соответственно и скорости нагревания 2 град·мин⁻¹. Приводимые результаты термических, калориметрических и механических испытаний являются средними трех параллельных измерений.

Методы радиационной химии

21) Парамагнитные центры, возникающие при радиационном облучении полифторированного спирта. Облучение полифторированных спиртов γ -лучами ⁶⁰Со проводили при 77 К и 300 К (вакуум) на установке «Гамма-100» (не менее трех независимых экспериментов) в ЭПР прозрачных ампулах. Мощность дозы γ -облучения составляла 0,6 Мрад и 156 Мрад (по результатам дозиметрии с ферросульфатной системой Фрикке).

Методы квантовой химии и молекулярного моделирования

22) Квантово-химический анализ и молекулярное моделирование. Расчет активационных барьеров взаимодействий, а также электронно-геометрического строения частиц выполнялись в программных продуктах «Gamess», «Gaussian 09», «MOPAC» и «ORCA» неэмпирическим и полуэмпирическими методами. Оценку уровня межфазной адгезии (расчет для конденсированного состояния) проводили в соответствии с работами [286, 287] (с учетом [201–205, 269]), согласно которым полная энергия системы представляет собой суперпозицию энергий взаимодействий компонентов этой системы:

$$E_{\text{полн}} = E_{\text{полимер}} + E_{\text{фторспирт-ММТ}} + E_{\text{полимер/фторспирт}} + E_{\text{полимер/ММТ}} + E_{\text{ММТ}} + E_{\text{фторспирт}} + E_{\text{хим}}.$$

Компонент $E^{\text{хим}}$ учитывал химические и физико-химические процессы в макромолекулярной системе с участием протонодонорных и протоноакцепторных групп спирта, продуктов его взаимодействия с носителем, полиэлементных высокодисперсных частиц носителя. Исходными данными для проведения квантово-химических расчетов являлись экспериментально полученные результаты рентгеноструктурного анализа, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, электронной микроскопии, ЯМР спектроскопии твердого тела и рентгенофлуоресцентного анализа.

Реологические методы исследования

23) Кинетика отверждения полимерных композиций. Реологические свойства исследовались при 25 ± 1 °C на вискозиметрах «Brookfeild DV-II+ Pro», «Полимер РПЭ-1» с рабочим узлом цилиндр-цилиндр и «Реотест-2» с рабочим узлом конус-плоскость. За результат испытания принимали среднее арифметическое трех параллельных определений, расхождение между которыми не превышало 0,20 % при доверительной вероятности 0,95 %. Характеристическую вязкость растворов ПКА и ПЭТФ определяли при 25 °C на капиллярном вискозиметре Уббелодде (LAUDA DR. R.WOBSE, Германия).

Растворы для отделения частиц наполнителя предварительно подвергали центрифугированию на лабораторной центрифуге «ОПн–12» при частоте вращения ротора 8000 об·мин⁻¹ и продолжительность центрифугирования 7 мин.

Определение молекулярной массы соединений

24) Молекулярная масса соединений. Определение молекулярных масс веществ осуществляли вискозиметрическим методом и потенциометрическим титрованием по концевым amino-, карбоксильным группам, а также криоскопическим методом (для соединений с молекулярной массой до 5000) по методикам [288–292]. Для анализа молекулярной массы олиго- и полиэтилентерефталатов применяли метод гель-проникающей хроматографии (линейный рабочий диапазон молекулярных масс: 500–10⁷ (в экв. полистирола); колонки: 2×PLgel 10 мкм MIXED–B, 7,5×300 мм; элюент: *o*-хлорфенол; скорость потока: 1,0 мл·мин⁻¹; температура 100 °С; детектор: Agilent 1260 Infinity II HTGPC рефрактометрический; калибровочный стандарт EasiVial PS–H).

8.2 Методики оценки свойств материалов и аппаратура

1) ГОСТ 21751–76 «Герметики. Метод определения условной прочности, относительного удлинения при разрыве и относительной остаточной деформации после разрыва».

2) ГОСТ 263–75 «Резина. Метод определения твердости по Шору А».

3) ГОСТ 270–75 «Резина. Метод определения упругопрочностных свойств при растяжении».

4) ГОСТ 23016–78 «Резина. Метод определения сопротивления раздиру на образцах-полосках» и ГОСТ 262–93 «Резина. Определение сопротивления раздиру (раздвоенные, угловые и серповидные образцы)».

5) ГОСТ 9.068–76 «Единая система защиты от коррозии и старения. Герметизирующие материалы. Методы испытаний на стойкость к воздействию жидких агрессивных сред».

6) ГОСТ 12020–2018 (ISO 175:2010) «Пластмассы. Методы определения стойкости к действию химических сред».

7) ГОСТ 9.402–2004 «Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия лакокрасочные. Подготовка металлических поверхностей к окрашиванию».

8) ГОСТ 23630.2–79 «Пластмассы. Метод определения теплопроводности».

9) ГОСТ 11629–75 «Пластмассы. Метод определения коэффициента трения».

10) ГОСТ 26589–94 «Мастики кровельные и гидроизоляционные. Методы испытаний».

11) ГОСТ 21793–76 «Пластмассы. Метод определения кислородного индекса».

12) ГОСТ 28157–2018 «Пластмассы. Методы определения стойкости к горению».

13) ГОСТ 23553–79 «Пластмассы. Манометрический метод определения газопроницаемости».

14) ГОСТ 23509–79 «Резина. Метод определения сопротивления истиранию при скольжении по возобновляемой поверхности».

15) ГОСТ 11012–2017 «Пластмассы. Метод испытания на абразивный износ».

16) Динамические и релаксационные показатели резин исследовали методом ударного сжатия по методикам [251, 252], который позволяет определить динамический модуль упругости и тангенс угла механических потерь во время торцевого удара маятникового ударника, подвешенного на V-образной связи по цилиндрическому образцу покрытия, причем маятник и образец на время удара образуют единую колебательную систему. Для оценки временных характеристик проявления усилий ответных реакций покрытия использовали соотношение времен релаксации и нагружения при ударе, адекватное длительности опорного периода стопы легкоатлета при беге.

17) Исследование трибологических характеристик полимеров проводили на машинах трения торцевого (И47К54) и дискового типов при условиях испытаний: удельная нагрузка (P) $0,5 \text{ кг/см}^2$ при постепенном повышении скорости (V) начиная с $0,25 \text{ м/с}$. Полиамидные образцы представляли собой втулки размером $\text{Ø}22 \times 12 \text{ мм}$ (контртело – сталь 3Х13), а испытания резин проводили по схеме пальчиковый образец–диск (контртело – сталь 45). Износ образцов измеряли весовым способом, а температуру фрикционного нагрева – термопарой в металлическом контртеле на расстоянии $\approx 1 \text{ мм}$ от поверхности трения. Определение микротвердости проводили на поверхностях образцов на приборе ПМТ–3. Трибологические испытания сухих смазок проводили путем размещения навески между двумя металлическими поверхностями.

18) Испытания полимерных материалов в воздушной среде осуществляли в климатической камере температурно-влажностного рециклирования «Binder MKF 240», камере светового старения «Atlas UV 200» и камере солевого тумана «Salt Spray Chamber Models S450».

19) Низкотемпературные испытания полимерных материалов проводили в климатической камере температурно-влажностного рециклирования «Binder MKF 240» (динамический режим) и лабораторной камере «Pozis ХЛ–340» (статический режим).

20) Устойчивость материалов в условиях светового старения определяли в воздушной среде при фотооблучении лампой марки «ДРТ–400» (мощность 400 Вт , энергетическая освещенность зоны образцов составляла $1,1 \text{ Вт/м}^2$ в области длин волн $315\text{--}400 \text{ нм}$ и $0,75 \text{ Вт/м}^2$ в области $280\text{--}315 \text{ нм}$, расстояние до образца 35 см).

21) Определение стойкости эластомеров к воздействию озона проводилось на автоматизированном комплексе «ТОМ–1000» при комнатной температуре, концентрации озона на входе в испытательную камеру $12 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$ и расходе озоноздушной смеси $9 \text{ л}\cdot\text{ч}^{-1}$ [294–298]. Образцы представляли собой диски диаметром 50 мм и толщиной 4 мм , которые подвергались озонному старению,

находясь в плосконапряженном состоянии (напряжение 30 кПа). Приводимые результаты исследований являются средними четырех параллельных измерений.

22) Для микробиологических испытаний использовали полимерные образцы в форме дисков, обработанные 98 % этанолом и стерильным физиологическим раствором (0,89 % NaCl). В качестве микробиологических моделей применяли бактерии сенной палочки *Bacillus subtilis* и микроскопические плесневые грибы рода *Fusarium*, которые засеивали в 5 мл мясо-пептонного бульона. В питательные среды с микроорганизмами вносили исследуемые диски, посеы инкубировали при 37 °С в течение 24 ч. Результаты учитывали оптическим методом на фотоэлектроколориметре «КФК–2–УХЛ–4.2» при длине волны 750 нм. Приводимые результаты исследования биостойкости полимерных материалов являются средними трех параллельных измерений.

23) Физико-механические свойства полимерных материалов испытывали на разрывных машинах «Zwick/Roell 5,0 kN», «Tinius Olsen» (H5KS) и «PM–3». Обработка полученных результатов методами математической статистики проводилась в специализированном программном обеспечении к указанным первым двум разрывным машинам.

24) Топологические параметры пространственной сетки полиуретанов определялись методом Клаффа-Глэддинга и золь-гель анализом. Метод Клаффа-Глэддинга применяется для расчета концентрации сшитых цепей и основан на измерении модуля сжатия равновесно-набухших образцов (набухание образцов проводили в толуоле) [293, 303]:

$$\frac{v_e}{V} = \frac{h_0 \cdot S}{3A_0 \cdot R \cdot T},$$

где v_e/V – концентрация эффективно-сшитых цепей в единице объема, моль·м⁻³, h_0 – высота недеформированного ненабухшего образца, м, S – наклон прямой зависимости нагрузки от деформации, Н, A_0 – площадь поперечного сечения образца, м², R – газовая постоянная, Дж·моль⁻¹·К⁻¹, T – температура, К. Равновесная степень набухания определялась по формуле:

$$Q = \left(\frac{d_n}{d_p} \right) \cdot \left(\left(\frac{P_1}{P_0} - 1 + S \right) / F - S \right),$$

где P_1 и P_0 – масса набухшего и исходного образца, d_n и d_p – плотность эластомера и наполнителя, S – содержание растворимой фракции, F – содержание полимерной фазы.

Коэффициент сшивания γ представляет собой число сшитых мономерных звеньев, приходящихся на одну молекулу. Для олигомеров с индексом полидисперсности менее 2,5 коэффициент сшивания определяется по формуле:

$$\gamma = \frac{2}{S + \sqrt{S}},$$

где S – содержание золь-фракции.

Среднюю молекулярную массу M_c отрезка цепи между двумя поперечными связями полисульфидных вулканизатов рассчитывали по уравнению Уолла:

$$M_c = \frac{3RT\rho}{E_\infty},$$

где E_∞ – равновесный модуль, МПа; ρ – плотность полимера, г·см⁻³.

Величина M_c для полиуретанов вычислялась по формуле:

$$\frac{\rho}{M_c} = - \frac{V_k + \mu V_k^2 + 2,3 \lg(1 - V_k)}{2\rho_k V_p (V_k^{1/3} - V_k/2)},$$

где ρ – плотность отвержденного образца.

Доля экстрагируемой фазы составляет:

$$S = \frac{P_{\text{исх}} - P_{\text{выс}}}{P_{\text{исх}}},$$

где $P_{\text{исх}}$ – масса образца до набухания, г, $P_{\text{выс}}$ – масса высушенного образца, г.

Массовая доля олигомера в отвержденном образце:

$$F = \frac{\text{Количество олигомера, масс. ч.}}{\sum \text{масс. ч. ингредиентов и олигомера в рецептуре}}.$$

Равновесную степень набухания определяли по уравнению:

$$\varphi = \frac{\rho_0 \cdot \left(\frac{P_{\text{наб}}}{P_{\text{исх}}} - 1 \right) + S}{\rho_p \cdot (F - S)},$$

где $P_{\text{наб}}$ – масса образца набухшего до равновесной степени набухания, ρ_0 – плотность олигомера, $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$, ρ_p – плотность растворителя, $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$.

Объемная фракция олигомера в набухшем образце составляет:

$$V_k = \frac{1}{1 + \varphi}.$$

Молярный объем растворителя вычисляли из выражения:

$$V_p = \frac{M}{\rho_p}.$$

где M – молярная масса растворителя, $\text{г} \cdot \text{моль}^{-1}$.

8.3 Характеристика исходных веществ

Полифторированные спирты. Спирты-теломеры $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$ ($n = 1 \div 3$ – прозрачные жидкости с желтоватым оттенком, $n = 4 \div 6$ – белые аморфные вещества) были предоставлены АО «ГалоПолимер» (г. Пермь, ТУ 2421–151–05807960–2005). Физико-химические свойства спиртов систематизированы в таблице 88.

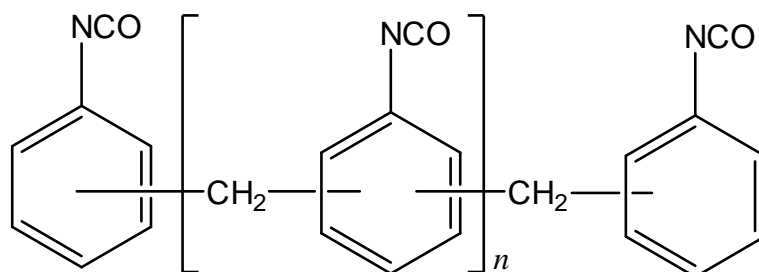
Таблица 88 – Характеристика полифторированных спиртов

Показатели	Степень теломеризации спирта					
	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$	$n = 5$	$n = 6$
Содержание основного вещества, % масс. (не менее)	99,5	99,5	99,5	99,0	99,0	99,0
Молекулярная масса	132,06	232,07	330,09	432,10	532,13	632,13
Плотность при 20 °С, $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$	1,45	1,67	1,75	–	–	–
Показатель преломления	1,3210	1,3178	1,3180	–	–	–
Температура кипения при 760 мм рт. ст., °С	109	141	170	202	230	248
Температура плавления, °С	–23,5	–65,0	–14,0	69	102	130
Вязкость, сП	5,8	10,8	51,3	–	–	–

1H,1H-дигидроперфторнонан-1-ол. Полифторированный спирт $F(CF_2CF_2)_4CH_2OH$ в виде белого порошка был предоставлен фирмой «ТСІ (Shanghai) Development Co., Ltd.» и имел следующие характеристики: массовое содержание основного вещества не менее 98 %, молекулярная масса 450,09, температура кипения при 760 мм рт. ст. в пределах 176,0–176,4 °С, температура плавления 67–71 °С.

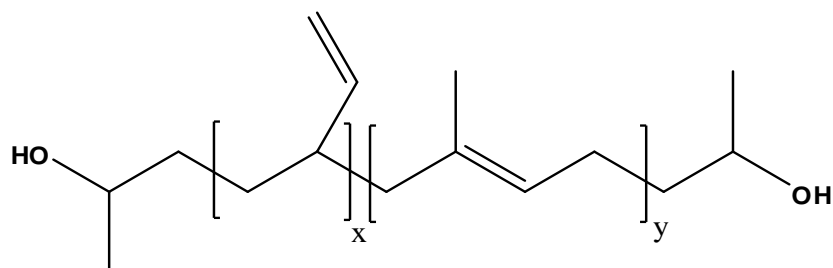
Монтмориллонитовая глина. Использовались образцы коммерческого немодифицированного Na^+ -ММТ фирм ТОО «В-Clay» (Казахстан) и «Southern Clay Products» (США) с удельной поверхностью $595 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ (по воде) и $64 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ (по азоту), емкостью катионного обмена 100 мг-экв / 100 г, массовой долей влаги 10–12 % и содержанием основного минерала не менее 98 %. ММТ был представлен образцами с различным содержанием парамагнитного железа (1,1, 3,3 и 5,0 % масс.) и дисперсностью (размеры частиц менее 500 нм; размеры частиц менее 100 мкм; размеры частиц менее 50 нм – 2 %, 50-100 нм – 8 %, менее 1 мкм – 80 %, менее 10 мкм – 10 %).

Полиметилениполифениленизоцианат. В качестве изоцианата в композициях использовали полиметилениполифениленизоцианат марки «ПИЦ-Б» (коричнево-черная жидкость с характерным запахом), получаемый фосгенированием продукта конденсации анилина с формальдегидом (ТУ 2224–152–04691277–96). Содержание изоцианатных групп 29,5–31 %. Среднечисленная функциональность 2,7.

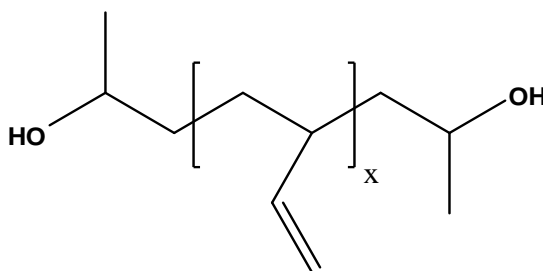


Олигодиендиол ПДИ-1К. Сополимер бутадиена и изопрена (80:20), $M_n = 3200$, содержание концевых вторичных гидроксильных групп 0,87 % масс., среднечисленная функциональность 1,8 (ОАО «Стерлитамакский

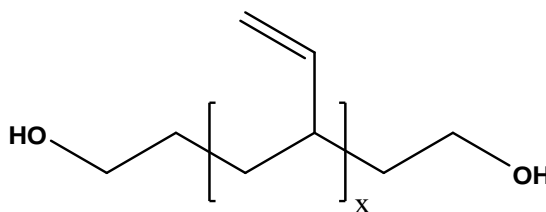
нефтехимический завод», ТУ 2224–152–04691277–96). Микроструктура, %: 1,2-винил 33,3, 1,4-цис 33,3, 1,4-транс 33,3.



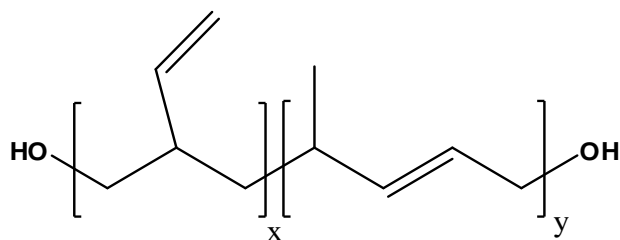
Олигодиендиол Krasol LBH-3000. Полибутадиен, коэффициент полидисперсности 1,35, $M_n = 3000$, содержание концевых вторичных гидроксильных групп 1,09 % масс., среднечисленная функциональность 1,9–2,0 (произведен фирмой «Sartomer»). Распределение по типам функциональности, %: бифункциональные молекулы более 92, монофункциональные молекулы менее 6, бесфункциональные молекулы менее 2.



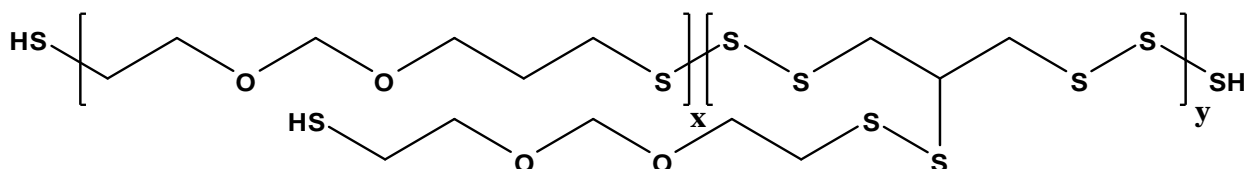
Олигодиендиол Krasol-LBH-P-2000. Полибутадиен, коэффициент полидисперсности 1,35, $M_n = 2000$, содержание концевых первичных гидроксильных групп 1,4 % масс., среднечисленная функциональность 1,9–2,0 (произведен фирмой «Sartomer»). Распределение по типам функциональности, %: бифункциональные молекулы более 65, монофункциональные молекулы менее 12,5, бесфункциональные молекулы менее 22,5.



Олигодиендиол СКДП–Н. Сополимер бутадиена и пиперилена (41:59), коэффициент полидисперсности 2,21, $M_n = 3100$, содержание концевых первичных гидроксильных групп 1,1 % масс., среднечисленная функциональность 1,4 (предоставлен ООО «Компания Эластомер», Волгоград, ТУ 38.103242–88). Распределение по типам функциональности, %: бифункциональные молекула более 15, монофункциональные молекулы менее 24, бесфункциональные молекулы менее 58.



Тиокол марки II. Полисульфидный олигомер (ТУ 38.50309–93, ОАО «Казанский Завод Синтетического Каучука») в виде вязкой однородной жидкости темного цвета с зеленоватым или коричневатым оттенком без посторонних включений и специфическим запахом имел молекулярную массу 2800–3800, вязкость при 25 °С 30,1–50 Па·с, массовая доля общей серы не более 40 %, массовая доля воды не более 0,2 %, массовая доля HS-групп 1,7–2,6 %.



Тиокол марки I. Полисульфидный олигомер (ТУ 38.50309–93, ОАО «Казанский Завод Синтетического Каучука») в виде вязкой однородной жидкости темного цвета с зеленоватым или коричневатым оттенком без посторонних включений и специфическим запахом имел молекулярную массу 2500–3000, вязкость при 25 °С 15–30 Па·с, массовая доля общей серы не более 40 %, массовая доля воды не более 0,2 %, массовая доля HS-групп 2,2–3,3 %.

Тиокол марки НВБ–2. Полисульфидный олигомер (ТУ 38.50309–93, ОАО «Казанский Завод Синтетического Каучука») в виде вязкой однородной жидкости

темного цвета с зеленоватым или коричневатым оттенком без посторонних включений и специфическим запахом имел молекулярную массу 2500–3000, вязкость при 25 °С 7,5–11 Па·с, массовая доля общей серы не более 40 %, массовая доля воды не более 0,2 %, массовая доля HS-групп 3–4 %. Показатели качества тиоколов марок I, II и НВБ–2 соответствовали ГОСТ 12812–80 «Тиоколы жидкие. Технические условия».

Ди-н-бутилдилаурат олова. Реагент применяли в качестве катализатора уретано- и тиоуретанообразования виде 2 % раствора в толуоле или уайт-спирите (ТУ 6–02–818–78, ЗАО «Русхимсеть»).

Глицерин. Трехфункциональный спирт (квалификации ЧДА, ГОСТ 6259–75 «Глицерин. Технические условия», представлен фирмой «Экос–1») использовался в качестве разветвителя цепи, содержал массовую долю основного вещества не менее 99,3 % и имел плотность при 20 °С в пределах 1,258–1,261 г·см⁻³.

Диоксид марганца. В качестве вулканизирующего агента для отверждения полисульфидных олигомеров применяли диоксид марганца, входящего в состав вулканизирующей пасты №9 «Арсенал Кама» (состав пасты, масс. ч.: MnO₂ – 100; ди-н-бутилфталат – 76,6; аэросил А–175 – 3; стеариновая кислота – 0,42).

ε-Капролактам. Циклический амид был произведен ПАО «КуйбышевАзот» (г. Тольятти) и имел следующие характеристики (ГОСТ 7850–2013 «Капролактам. Технические условия»): перманганатный индекс не более 4 ед. ПИ, температура кристаллизации 68,8 °С, массовая доля железа не более 2·10⁻⁴ %, массовая доля воды не более 0,07 %.

Уксусная кислота. Ледяная уксусная кислота квалификации ХЧ соответствовала ГОСТ 61–75 (СТ СЭВ 5375–85) Реактивы. Кислота уксусная. Технические условия» и была предоставлена «Торговый дом «Реактив» ООО».

2-Фторбензойная кислота. Реактив был предоставлен «Acros Organics» и соответствовал характеристикам: содержание основного вещества не менее 99 % масс., молекулярная масса 140,11, температура плавления 123–125 °С.

2,4,6-Трифторбензойная кислота. Реактив был предоставлен «Alfa Aesar» и соответствовал характеристикам: содержание основного вещества не менее 98 % масс., молекулярная масса 176,09, температура плавления 140–142 °С.

2,3,4,5,6-Пентафторбензойная кислота. Реактив был предоставлен «Merck Schuchardt OHG» и соответствовал характеристикам: содержание основного вещества не менее 99 % масс., молекулярная масса 212,07, температура плавления 100–102 °С.

Поликапроамид. Криогенно измельченные гранулы (порошок) ПКА (ТУ 2224–038–00205311–08, «Волгамид 34») были произведены ПАО «КуйбышевАзот» (г. Тольятти) и имели следующие показатели качества: относительная вязкость $3,40 \pm 0,05$ (96 % H_2SO_4 , 1 г / 100 мл), массовая доля экстрагируемых веществ (водорастворимых) менее 0,6 %, массовая доля влаги менее 0,06 %, температура плавления не менее 215 °С, размеры частиц не превышали 200 мкм, молярная концентрация аминогрупп 34–43 ммоль·кг⁻¹, молярная концентрация карбоксильных групп 32–36 ммоль·кг⁻¹.

Терефталевая кислота. В синтезах применяли терефталевую кислоту (ТУ 2477–012–00209421–2003 «Кислота терефталевая чистая») производства АО «Полиэф» (Республика Башкортостан, г. Благовещенск) со следующими характеристиками: содержание основного вещества не менее 99 %, кислотное число 673–677 мг КОН / г продукта, массовая доля 4-карбоксибензальдегида не более 25 мкг·г⁻¹, массовая доля *n*-толуиловой кислоты не более 150 мкг·г⁻¹, массовая доля бензойной кислоты не более 100 мкг·г⁻¹, содержание воды не более 0,2 % масс., содержание металлов не более 3 мкг·г⁻¹ (Fe, Mo, Cr, Ni, Mn, Co, Ti) и 10 мкг·г⁻¹ (Mg, Ca, Na, K, Al), зольность не более 10 мкг·г⁻¹.

Этиленгликоль. Двухатомный спирт был предоставлен АО «Полиэф» (Республика Башкортостан, г. Благовещенск), соответствовал ГОСТ 19710–83 «Этиленгликоль. Технические условия» и содержал 99,9 % (концентрат) основного вещества.

Триоксид дисурьмы. Реагент («Camprine», DIN 50049/3.1B) был предоставлен АО «Полиэф» (Республика Башкортостан, г. Благовещенск) и обладал

следующими характеристиками: массовая доля триоксида дисурьмы не менее 99,5 %, массовая доля железа не более 0,004 %, массовая доля мышьяка не более 0,09 %, массовая доля влаги не более 0,1 %, массовая доля серы не более 0,02 %, размеры частиц не превышали 45 мкм.

Бис(2-гидроксиэтил)терефталат. Реагент был предоставлен АО «Полиэф» (Республика Башкортостан, г. Благовещенск) и соответствовал следующим характеристикам: содержание основного вещества не менее 99,9 %, температура плавления 106–109 °С (760 мм рт. ст.), молекулярная масса 254,24.

Ацетат магния. Реагент (квалификация ЧДА, ТУ 6–09–5401–88, АО «Купавнареактив») соответствовал характеристикам: содержание основного вещества 99,5 % масс., температура плавления 78–80 °С, молекулярная масса 214,45.

Полиэтилентерефталат. Измельченные гранулы (порошок) производства АО «Полиэф» (Республика Башкортостан, г. Благовещенск, ТУ 2226–008–39989731–2009) соответствовали следующим характеристикам: характеристическая вязкость 0,78–0,82 дл·г⁻¹, температура плавления 243–249 °С, содержание ацетальдегида 1,0 ppm, содержание карбоксильных групп не более 40 мг-экв / кг, содержание влаги не более 0,3 % масс., размеры частиц не превышали 200 мкм.

Хлорпарафин ХП–1100. Представлял собой порошок серого цвета (СТО 00203275–234–2009, АО «Каустик») в виде смеси твердых хлорпарафинов с длиной цепи C₂₀–C₃₀ с массовой долей хлора не менее 70 %, температурой начала плавления в пределах 70–85 °С.

Хлорпарафин ХП–470. Представлял собой прозрачную жидкость желтого цвета (марка А, АО «Каустик», СТО 00203275–234–2009) с массовой долей хлора 45–49 % и плотностью при 20 °С в пределах 1185–1235 кг·м⁻³.

Оксид магния. Реагент марки НА был предоставлен АО «Каустик» и имел следующие характеристики: массовая доля основного вещества не менее 99 %, удельная поверхность 100–170 м²·г, размеры частиц не превышали 45 мкм.

Полифосфат меламина. Реагент в виде мелкодисперсного кристаллического порошка белого цвета с размером частиц не более 15 мкм, массовым содержанием воды менее 0,06 % и температурой начала разложения 350 °С был предоставлен ГК «Химические системы».

Декабромдифенилоксид. Реагент в виде белого порошка с размером частиц не более 4 мкм, содержанием брома не менее 82–83 % масс. и температурой плавления 300–310 °С был предоставлен ГК «ВитаХим».

Мел гидрофобный МГФ. Реагент с массовой долей карбоната кальция и карбоната магния не менее 97 % (в пересчете на карбонат кальция), массовой долей влаги не более 0,3 % и размером частиц менее 15 мкм был предоставлен ООО «Евромагнат».

Графит. Применяли образцы графита (ООО «Завальевский графит») со следующими характеристиками: массовое содержание углерода не менее 99,5 %, зольность менее 0,5 %, массовое содержание влаги менее 0,2 %, удельная поверхность $70 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ (по азоту), дисперсность: размеры частиц менее 50 нм – 2 %, 50-100 нм – 8 %, менее 1 мкм – 80 %, менее 10 мкм – 10 %.

Неонол АФ 9–12. Оксиэтилированный моноалкилфенол (ТУ 2483–077–05766801–98, ПАО «Нижнекамскнефтехим») в виде бесцветной прозрачной маслянистой жидкости на основе тримеров пропилена применяли в качестве неионогенного поверхностно-активного вещества при получении полиуретановых композиций. Массовая вода воды и полиэтиленгликолей составляла не более 0,5 % и 1,5 % соответственно.

Полиэтиленгликоль ПЭГ–200. Продукт полимеризации оксида этилена с этиленгликолем $\text{H}(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-\text{OH}$ (ТУ 2226–074–05766801–2006, ПАО «Нижнекамскнефтехим») применяли в качестве пластификатора полиуретановых композиций. Простой полиэфир имел гидроксильное число 510–625 мг КОН / г, кинематическую вязкость $21-25 \text{ мм}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ (при $40 \pm 0,3 \text{ }^\circ\text{C}$) и массовую долю воды не более 0,5 %.

Полиэтиленгликоль ПЭГ–600. Простой полиэфир (вязкая прозрачная со слабым желтоватым оттенком жидкость, ТУ 2226–061–05766801–2006, ПАО

«Нижекамскнефтехим») имел гидроксильное число 172–205 мг КОН / г, кинематическую вязкость $59\text{--}66 \text{ мм}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ (при $40 \pm 0,3 \text{ }^\circ\text{C}$) и массовую долю воды не более 0,5 %.

Диоктиладипинат DOA. Сложный эфир в виде прозрачной жидкости применяли в качестве пластификатора полиуретановых композиций. Реагент содержал массовую долю основного вещества не менее 99,5 % и воды не более 0,05 %, обладал кислотным числом не более 0,07 мг КОН / г и плотностью при $20 \text{ }^\circ\text{C}$ в пределах $0,923\text{--}0,930 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$.

Этанол. Спирт содержал не менее 99,5 % масс. основного вещества (ТУ 6–09–1710–77 «Этанол для хроматографии (этиловый спирт) химически чистый. Технические условия») и был предоставлен ООО «ХромаЛаб».

Изопропанол. Спирт квалификации ЧДА (ТУ 2632–181–44493179–14, АО «Экос–1») содержал массовую долю основного вещества не менее 99,8 %, массовую долю воды не более 0,05 %.

n-Гептан. Углеводород квалификации ХЧ (ТУ 2631–179–44493179–2014, АО «Экос–1») содержал массовую долю основного вещества не менее 99,8 %, массовую долю воды не более 0,02 %, имел температуру кипения при 760 мм рт. ст. в пределах $98,0\text{--}100,5 \text{ }^\circ\text{C}$, плотность при $20 \text{ }^\circ\text{C}$ в пределах $0,683\text{--}0,684 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$.

Толуол. Ароматический углеводород квалификации ЧДА (ГОСТ 5789–78 «Реактивы. Толуол. Технические условия», АО «Экос–1») содержал массовую долю основного вещества не менее 99,5% и массовую долю воды не более 0,03 %.

Хлороформ. Стабилизированный хлороформ квалификации ЧДА (ТУ 2631–066–44493179–01, АО «Экос–1») содержал массовую долю основного вещества не менее 99,0–99,4 %, имел температуру кипения при 760 мм рт. ст. в пределах $59,5\text{--}62,0 \text{ }^\circ\text{C}$, плотность при $20 \text{ }^\circ\text{C}$ в пределах $1,473\text{--}1,483 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ и массовую долю воды не более 0,1 %.

Диэтиловый эфир. Простой эфир квалификации ЧДА был предоставлен ООО «Реактив» и соответствовал ТУ 2600–001–45682126–06: наличие влаги не более 0,10 % масс., плотность при $20 \text{ }^\circ\text{C}$ $0,714 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, температурные пределы перегонки $34\text{--}34,3 \text{ }^\circ\text{C}$, содержание *n*-фенилендиамина не более $1,5 \cdot 10^{-4}$ % масс.

Серная кислота. Кислота особой чистоты (АО «Экос-1») соответствовала ГОСТ 14262-78 «Кислота серная особой чистоты. Технические условия» и содержала массовую долю основного вещества не менее 93,6–95,6 %.

Четыреххлористый углерод. Реактив особой чистоты (АО «Экос-1») соответствовал ТУ 20.14.13-241-44493179-2018 и содержал массовую долю основного вещества не менее 99,6 %.

о-Хлорфенол. Реактив с массовым содержанием основного вещества не менее 99,7 % (для хроматографии) был представлен ООО «Лабтех» и «Acros Organics» и имел следующие характеристики: температура кипения 173–175 °С, молекулярная масса 128,56, плотность при 20 °С 1,262 г·см⁻³.

8.4 Описание синтезов

8.4.1 Иммобилизация полифторированных спиртов на монтмориллонитовом носителе

Частицы ММТ глины в количестве 1 г предварительно диспергировали в ультразвуковом поле при частоте 40 кГц в 30 мл растворителя в течение 1 ч при 70 °С. Далее к дисперсии частиц ММТ в растворителе добавляли 1 г полифторированного спирта в 20 мл растворителя и продолжали диспергирование еще в течение 30 мин. Глину с иммобилизованным полифторированным спиртом промывали растворителем (10 мл) до нулевой концентрации полифторированного спирта в растворе (по данным хроматомасс-спектрологии). Отделение модифицированного ММТ от маточного раствора приводили в лабораторной центрифуге «СМ-6МТ» (максимальная скорость центрифугирования 1800 об·мин⁻¹, время центрифугирования 10 мин). Затем упаривали остатки растворителя из глины и сушили продукт под вакуумом при 40 °С. О количестве поглощенного глиной модификатора судили гравиметрическим методом по привесу глины и по остатку непрореагировавшего полифторированного спирта. В качестве растворителей применяли изопропанол, этанол и *n*-гептан.

Здесь и далее для диспергирования веществ в растворе или расплаве применяли ультразвуковой лабораторный гомогенизатор «UP» и ультразвуковую ванну «Prolabo» (рабочая частота 40 кГц).

8.4.2 Иммобилизация полифторированного спирта на графитовом носителе

Обработку графита 1Н,1Н,3Н-тригидроперфторпропан-1-олом осуществляли диспергированием при 40 кГц в среде этанола при 70 °С в соответствии с п. 8.4.1.

8.4.3 Получение фторсодержащих полиуретановых композиций

Полидиенуретановые композиции. 100 масс. ч. олигодиендиола и ММТ с иммобилизованными полифторированными спиртами предварительно в течение 2 ч диспергировали в ультразвуковом поле при частоте 40 кГц. Полученную взвесь переносили в металлический стакан объемом 50 мл, куда последовательно загружали 2 масс. ч. глицерина (разветвитель цепи) и 0,1 масс. ч. ди-*n*-бутилдилаурата олова (катализатор уретанообразования). Дальнейшее смешение компонентов проводили в течение 6 ч. В полученную смесь добавляли 20 масс. ч. полиметилениполифениленизоцианата и вновь перемешивали в течение 30 мин. Полученную композицию выгружали в форму из органического стекла в виде параллелепипеда и отверждали при комнатной температуре.

Политиоуретановые композиции. 100 масс. ч. олигодиендиола и ММТ с иммобилизованными полифторированными спиртами предварительно в течение 2 ч диспергировали в ультразвуковом поле при частоте 40 кГц. Полученную взвесь переносили в металлический стакан объемом 50 мл, куда последовательно загружали 15 масс. ч. олигодиола, 5 масс. ч. глицерина и 0,1 масс. ч. ди-*n*-бутилдилаурата олова. Дальнейшее смешение компонентов проводили в течение 6 ч. В полученную смесь добавляли 24 масс. ч. полиметилениполифениленизоцианата, 20 масс. ч. диоксида марганца и вновь

перемешивали в течение 30 мин. Полученную композицию, как и в предыдущем случае, выгружали в форму и отверждали при комнатной температуре.

Смешение компонентов полиуретановых композиций (содержание фторсодержащей органоглины варьировалось от 0,1 до 6 % масс.) проводили при помощи смесителя «ЛМ-1» с мешалкой якорного типа (скорость сдвига 100 с^{-1}). Для структурных и физико-механических испытаний использовали образцы эластомеров, выдержанных в течение 20–25 суток после выгрузки композиции в указанные формы.

8.4.4 Синтез фторированных уретанов взаимодействием полиметилениполифениленизоцианата с полифторированными спиртами

В реактор, снабженный мешалкой и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещали 1 масс. ч. полиметилениполифениленизоцианата, 1 масс. ч. полифторированного спирта и 0,01 масс. ч. ди-*n*-бутилдилаурата олова. Далее реакцию смесь выдерживали в течение 3 ч. Температура синтеза фторированных уретанов составляла соответственно 25, 40 и 60 °С. О количестве непрореагировавшего полифторированного спирта судили путем его экстракции 10 мл абсолютным этанолом (3 раза) в ледяной ванне (минус 15–20 °С). Затем отгоняли этанол из экстракта и по остатку полифторированного спирта рассчитывали его степень превращения. Продукт реакции промывали диэтиловым эфиром с последующим его упариванием.

Продукт взаимодействия полиметилениполифениленизоцианата с 1Н,1Н,3Н-тригидроперфторпропан-1-олом. Коричнево-черное маслообразное вещество. ИК-Фурье спектр, ν , см^{-1} : 3327 (N–H), 2981–2915 (C–H), 1781 (C=O уретан.), 1685–1569 ($\text{C}_{\text{ар}}-\text{C}_{\text{ар}}$), 1214–1199 (C–F). Спектр ЯМР ^1H (бензол), δ , м.д.: 2,55 т (2H, CH_2-CF_2 , $J = 13,8 \text{ Гц}$), 2,61–3,96 м (2H, CH_2), 6,07 т.т (1H, CHF_2 , $J_1 = 51,9 \text{ Гц}$, $J_2 = 5,1 \text{ Гц}$), 7,01–7,29 м (3H, C_6H_3), 9,42 с (1H, $\text{HN}-\text{C}(\text{O})$). Спектр ЯМР ^{13}C (бензол), δ ,

м.д.: 23,41–38,22 (1С, $\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 113,60–140,04 (наложение сигналов 6С, $\underline{\text{C}}_6\text{H}_3$, 1С, $\underline{\text{C}}\text{F}_2$), 127,71 (1С, $-\text{N}=\underline{\text{C}}=\text{O}$), 173,02 (1С, $\text{HN}-\underline{\text{C}}(\text{O})$).

Продукт взаимодействия полиметиленполифениленизоцианата с 1Н,1Н,5Н-тригидроперфторпентан-1-олом. Коричнево-черное маслообразное вещество. ИК-Фурье спектр, ν , см^{-1} : 3328 (N–H), 2980–2914 (C–H), 1780 (C=O уретан.), 1684–1570 ($\text{C}_{\text{ap}}-\text{C}_{\text{ap}}$), 1216–1198 (C–F). Спектр ЯМР ^1H (бензол), δ , м.д.: 2,55 т (2Н, $\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CF}_2$, $J = 13,8$ Гц), 2,60–3,96 м (2Н, $\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 6,08 т.т (1Н, CHF_2 , $J_1 = 51,9$ Гц, $J_2 = 5,1$ Гц), 7,00–7,28 м (3Н, C_6H_3), 9,41 с (1Н, $\text{HN}-\text{C}(\text{O})$). Спектр ЯМР ^{13}C (бензол), δ , м.д.: 23,40–38,20 (1С, $\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 113,60–140,00 (наложение сигналов 6С, $\underline{\text{C}}_6\text{H}_3$, 1С, $\underline{\text{C}}\text{F}_2$), 127,70 (1С, $-\text{N}=\underline{\text{C}}=\text{O}$), 173,00 (1С, $\text{HN}-\underline{\text{C}}(\text{O})$).

Продукт взаимодействия полиметиленполифениленизоцианата с 1Н,1Н,7Н-тригидроперфторгептан-1-олом. Коричнево-черное маслообразное вещество. ИК-Фурье спектр, ν , см^{-1} : 3357 (N–H), 2989–2921 (C–H), 1786 (C=O уретан.), 1674–1569 ($\text{C}_{\text{ap}}-\text{C}_{\text{ap}}$), 1210–1201 (C–F). Спектр ЯМР ^1H (бензол), δ , м.д.: 2,59 т (2Н, $\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CF}_2$, $J = 13,6$ Гц), 2,68–3,92 м (2Н, $\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 6,12 т.т (1Н, CHF_2 , $J_1 = 51,7$ Гц, $J_2 = 5,2$ Гц), 7,05–7,29 м (3Н, C_6H_3), 9,42 с (1Н, $\text{HN}-\text{C}(\text{O})$). Спектр ЯМР ^{13}C (бензол), δ , м.д.: 23,48–38,05 (1С, $\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 113,69–143,15 (наложение сигналов 6С, $\underline{\text{C}}_6\text{H}_3$, 1С, $\underline{\text{C}}\text{F}_2$), 129,24 (1С, $-\text{N}=\underline{\text{C}}=\text{O}$), 173,25 (1С, $\text{HN}-\underline{\text{C}}(\text{O})$).

Продукт взаимодействия полиметиленполифениленизоцианата с 1Н,1Н,9Н-тригидроперфторнонан-1-олом. Коричнево-черное маслообразное вещество. ИК-Фурье спектр, ν , см^{-1} : 3358 (N–H), 2989–2922 (C–H), 1723 (C=O уретан.), 1667–1571 ($\text{C}_{\text{ap}}-\text{C}_{\text{ap}}$), 1215–1110 (C–F). Спектр ЯМР ^1H (бензол), δ , м.д.: 2,62 т (2Н, $\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CF}_2$, $J = 13,7$ Гц), 2,61–3,99 м (2Н, $\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 6,23 т.т (1Н, CHF_2 , $J_1 = 51,8$ Гц, $J_2 = 5,3$ Гц), 7,11–7,34 м (3Н, C_6H_3), 9,56 с (1Н, $\text{HN}-\text{C}(\text{O})$). Спектр ЯМР ^{13}C (бензол), δ , м.д.: 23,41–38,35 (1С, $\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 117,81–142,00 (наложение сигналов 6С, $\underline{\text{C}}_6\text{H}_3$, 1С, $\underline{\text{C}}\text{F}_2$), 130,35 (1С, $-\text{N}=\underline{\text{C}}=\text{O}$), 178,29 (1С, $\text{HN}-\underline{\text{C}}(\text{O})$).

Продукт взаимодействия полиметиленполифениленизоцианата с 1Н,1Н,11Н-тригидроперфторундекан-1-олом. Коричнево-черное маслообразное вещество. ИК-Фурье спектр, ν , см^{-1} : 3340 (N–H), 2983–2917 (C–H), 1713 (C=O уретан.), 1661–1561 ($\text{C}_{\text{ap}}-\text{C}_{\text{ap}}$), 1211–1123 (C–F). Спектр ЯМР ^1H (бензол), δ , м.д.:

2,58 т (2H, $\text{CH}_2\text{-CF}_2$, $J = 13,6$ Гц), 2,57–3,90 м (2H, CH_2), 6,02 т.т (1H, CHF_2 , $J_1 = 51,9$ Гц, $J_2 = 5,1$ Гц), 7,25–7,37 м (3H, C_6H_3), 9,26 с (1H, HN-C(O)). Спектр ЯМР ^{13}C (бензол), δ , м.д.: 23,47–39,05 (1C, CH_2), 116,66–147,74 (наложение сигналов 6C, C_6H_3 , 1C, CF_2), 125,21 (1C, -N=C=O), 178,16 (1C, HN-C(O)).

Продукт взаимодействия полиметилениполифениленизоцианата с 1H,1H,11H-тригидроперфторундекан-1-олом. Коричнево-черное маслообразное вещество. ИК-Фурье спектр, ν , см^{-1} : 3340 (N–H), 2983–2917 (C–H), 1713 (C=O уретан.), 1661–1561 ($\text{C}_{\text{ар}}\text{-C}_{\text{ар}}$), 1211–1123 (C–F). Спектр ЯМР ^1H (бензол), δ , м.д.: 2,58 т (2H, $\text{CH}_2\text{-CF}_2$, $J = 13,6$ Гц), 2,57–3,90 м (2H, CH_2), 6,02 т.т (1H, CHF_2 , $J_1 = 51,9$ Гц, $J_2 = 5,1$ Гц), 7,25–7,37 м (3H, C_6H_3), 9,26 с (1H, HN-C(O)). Спектр ЯМР ^{13}C (бензол), δ , м.д.: 23,47–39,05 (1C, CH_2), 116,66–147,74 (наложение сигналов 6C, C_6H_3 , 1C, CF_2), 125,21 (1C, -N=C=O), 178,16 (1C, HN-C(O)).

Продукт взаимодействия полиметилениполифениленизоцианата с 1H,1H,13H-тригидроперфтортридекан-1-олом. Коричнево-черное маслообразное вещество. ИК-Фурье спектр, ν , см^{-1} : 3342 (N–H), 2988–2914 (C–H), 1713 (C=O уретан.), 1662–1560 ($\text{C}_{\text{ар}}\text{-C}_{\text{ар}}$), 1213–1120 (C–F). Спектр ЯМР ^1H (бензол), δ , м.д.: 2,57 т (2H, $\text{CH}_2\text{-CF}_2$, $J = 13,6$ Гц), 2,56–3,91 м (2H, CH_2), 6,01 т.т (1H, CHF_2 , $J_1 = 51,9$ Гц, $J_2 = 5,1$ Гц), 7,24–7,37 м (3H, C_6H_3), 9,26 с (1H, HN-C(O)). Спектр ЯМР ^{13}C (бензол), δ , м.д.: 23,45–39,07 (1C, CH_2), 116,68–147,79 (наложение сигналов 6C, C_6H_3 , 1C, CF_2), 125,28 (1C, -N=C=O), 178,15 (1C, HN-C(O)).

8.4.5 Получение фторсодержащих поликапроамидных композиций

Синтез олигомеров ϵ -аминокапроновой кислоты. В стеклянную ампулу объемом 10 мл помещали ϵ -капролактамы (1 моль), карбоновую кислоту (0,05 моль) и ММТ с иммобилизованными полифторированными спиртами (0,01 моль). Ампулу продували аргоном, запаивали и диспергировали содержимое в расплаве ϵ -капролактама при 80 °С в течение 2 ч в ультразвуковом поле частотой 40 кГц. Далее ампулу переносили в термостат и термостатировали при температуре 250 °С. Через 4 ч ампулу извлекали и охлаждали при комнатной температуре.

Реакционную смесь из ампулы переносили в химический стакан объемом 50 мл. К реакционной смеси прибавляли 20 мл хлороформа и тщательно перемешивали для отделения непрореагировавшего ϵ -капролактама и карбоновой кислоты, дальнейшее разделение которых осуществляли методом фракционной перегонки с последующим определением степени превращения мономера весовым методом. Продукт олигомеризации, содержащий частицы фторсодержащей органоглины, отфильтровывали на фильтре Шотта, промывали последовательно 5 мл хлороформа и 10 мл диэтилового эфира, затем высушивали.

Экспериментальное изучение кинетики кислотно-каталитической олигомеризации ϵ -капролактама в присутствии ММТ с иммобилизованными полифторированными спиртами проводилось ампульным методом: в термостат одновременно помещали 5 ампул с равным количеством реакционной смеси, содержащей ϵ -капролактама, катализатор (карбоновую кислоту) и фторсодержащую органоглину. Через равные промежутки времени (10 минут) из термостата извлекали по одной ампуле и отделяли ϵ -капролактама по описанной выше методике с последующим определением его степени превращения.

По полученным данным строились кривые расхода ϵ -капролактама в зависимости от времени. Построение кривых расхода производилось по отношению C_t/C_0 текущей концентрации (моль) реагента к его начальному количеству (моль). Нахождение скорости расхода реагента в начальный момент времени производилось дифференцированием кривых при времени $\tau \rightarrow 0$ [299].

Гидролитическая полимеризация ϵ -капролактама. В стеклянную ампулу объемом 15 мл с двумя отводами помещали 100 масс. ч. ϵ -капролактама, 1 масс. ч. дистиллированной воды, 0,1 масс. ч. карбоновой кислоты и 0,001 масс. ч. ММТ с иммобилизованными полифторированными спиртами. Ампулу продували аргоном, запаивали и диспергировали содержимое в расплаве ϵ -капролактама при 80 °С в течение 2 ч в ультразвуковом поле частотой 40 кГц. После помещения ампулы в футляр, осуществляли нагревание реакционной массы в бане со сплавом Вуда при 250 °С. Через 6 ч ампулу извлекали и охлаждали при комнатной температуре. Один отвод присоединяли к линии аргона, другой оставляли

свободным. Ампулу снова помещали в футляр, переносили в баню со сплавом Вуда и нагревали в интенсивном токе азота при 250–255 °С в течение 2 ч для удаления большей части воды. Затем ампулу вынимали, охлаждали до комнатной температуры. Твердый продукт измельчали и кипятили с дистиллированной водой для очистки от мономера в течение 2 ч в колбе с обратным холодильником. После фильтрования продукт сушили при 100 °С под вакуумом.

Полиамидные композиции, полученные смешением в расплаве. Полимерные композиции готовили путем предварительного сухого смешения в течение 30 мин навесок криогенно измельченного ПКА и ММТ с иммобилизованными полифторированными спиртами в шаровой мельнице «BLM–2» с последующей экструзией (40 L/D, диаметр шнеков 35 мм). Сушку ПКА порошка проводили в вакуум-сушильных аппаратах «Snol» и «Ulab UT–4630V» (при 90 °С) до содержания остаточной влаги не более 0,01 % масс., которую определяли при помощи влагомера «AGS50».

Полиамидные пленки получали с помощью одношнекового компьютеризированного экструзиографа «Haake Rheocord 9000» (Германия). Температуры по зонам материального цилиндра составляли: 1 зона – 220 °С; 2 зона – 230 °С; 3 зона – 240 °С; 4 зона (головка) – 250 °С. Смешение проходило при скорости сдвига 100 с^{-1} в течение 7 мин. Полученный полимерный композит затем гранулировали на измельчителе роторного типа. Полимерные пленки готовили литьевым прессованием (терморегулируемые лабораторные машины «RR/TSMР» и «Hercules», заданная скорость охлаждения расплава $2 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$), а образцы в виде брусков получали методом литья под давлением на лабораторном вертикальном термопластавтомате «Imstech TA–300» при температуре 250 °С (температура формы 45 °С), времени выдержки 15 с и объеме впрыска 30 см^3 .

Полиамидные нити получали с помощью двухшнекового экструдера «DSM Xplore 5» (Нидерланды) в течение 12 мин при скорости сдвига 200 с^{-1} . Формование монофиламентной нити происходило на выходе из экструдера с помощью круглой фильеры диаметром 1 мм с последующим охлаждением струей воздуха и укладкой на медленно вращающийся барабан. Температуру расплава

полимера поддерживали на уровне 250 ± 2 °С. Ориентацию полимерных нитей проводили в вытяжной установке, где прогретая до 180°С монопить вытягивалась двумя парами натяжных валков, вращающихся с разной скоростью, до кратности вытяжки $\lambda = 5$.

8.4.6 Получение фторсодержащих полиэфирных композиций

Ацилирование терефталевой кислотой этиленгликоля. В колбу объемом 500 мл для проведения реакции этерификации в вакууме [288–292, 300], снабженную термометром и мешалкой, загружали терефталевую кислоту, этиленгликоль (мольное соотношение 1:3 соответственно) с предварительно растворенным в нем ацетатом магния в количестве 0,02 % мол. от терефталевой кислоты и ММТ с иммобилизованными полифторированными спиртами (0,1–6 % масс.). Реакционную массу продували аргоном и диспергировали в ультразвуковом поле частотой 40 кГц в течение 2,5 ч при 80 °С. Далее колбу нагревали на бане со сплавом Вуда до 280 °С (1 мм рт. ст.) в течение 30 мин. В ходе реакции выделяется и отгоняется вода, которая после конденсации в холодильнике собиралась в приемной колбе.

Поликонденсация бис(2-гидроксиэтил)терефталата. Получение полимера проводили в установке для поликонденсации в вакууме [288–292]. В колбу объемом 500 мл помещали бис(2-гидроксиэтил)терефталат, 0,1 % масс. триоксида дисурьмы и ММТ с иммобилизованными полифторированными спиртами (0,1–6 % масс.). Реакционную массу, как и в предыдущем опыте, продували аргоном и диспергировали в ультразвуковом поле частотой 40 кГц в течение 2,5 ч при 150 °С до полного расплавления мономера. Далее колбу нагревали на бане со сплавом Вуда до 170 °С при остаточном давлении 130 мм рт. ст. В течение 40 мин температуру поднимали до 240 °С (10 мм рт. ст.), затем в течение 1 ч до 280 °С (1 мм рт. ст.). В ходе поликонденсации выделялся и отгонялся этиленгликоль. Нагрев вели до полного прекращения выделения этиленгликоля и до достижения

максимальной вязкости расплава. Реакционную колбу охлаждали в токе аргона, обернув ее асбестовой тканью.

Бис-(2-гидроксиэтил)терефталат экстрагировали дистиллированной водой, а димер – этанолом. Содержание моногликолевого и дигликолевого сложных эфиров терефталевой кислоты определяли полярографически, а этиленгликоля и диэтиленгликоля после предварительного этанолиза пробы реакционной смеси – хроматографически, содержание воды в этерификате – по Фишеру [300]. Отделение терефталевой кислоты было основано на ее растворимости в водном растворе гидроксида натрия с последующим подкислением полученной соли 0,1 н раствором соляной кислоты и отфильтровыванием выпавшей терефталевой кислоты.

Качественный и количественный анализ этерификата и продукта поликонденсации бис-(2-гидроксиэтил)терефталата проводили методом гелепроникающей хроматографии. По полученным данным строились кривые расхода (по отношению текущей концентрации (моль) реагента к его начальному количеству (моль)) терефталевой кислоты и бис-(2-гидроксиэтил)терефталата в зависимости от времени с последующим нахождением скорости расхода реагентов в начальный момент времени.

Полиэфирные композиции, полученные смешением в расплаве. Полиэфирные пленки, нити (включая ориентационную вытяжку) и блочные образцы готовили аналогично полиамидным композициям. Сушку в вакуум-сушильном шкафу ПЭТФ порошка проводили до содержания остаточной влаги не более 0,01 % масс. Диапазон температур цилиндра (начиная с зоны питания) составлял 260–280 °С. Получение брусков на лабораторном термопластавтомате осуществляли при температуре 280 °С.

8.4.7 Синтез фторированных алколюлятов сурьмы(III)

В стеклянную ампулу объемом 10 мл помещали триоксид дисурьмы и полифторированный спирт в мольном соотношении 1:6. Ампулу продували

аргоном, запаивали и диспергировали содержимое при 80 °С в течение 2,5 ч в ультразвуковом поле частотой 40 кГц. Далее ампулу переносили в термостат и термостатировали при температуре 280 °С. Через 1 ч ампулу извлекали и охлаждали при комнатной температуре. Реакционную массу из ампулы переносили в химический стакан объемом 50 мл, прибавляли 20 мл изопропанола для отделения непрореагировавшего полифторированного спирта с последующей отгонкой растворителя и определением степени превращения полифторированного спирта. Не вступивший в реакцию триоксид дисурьмы отделяли растворением в 20 % растворе гидроксида натрия. Продукт реакции промывали изопропанолом и диэтиловым эфиром и сушили над безводным хлоридом кальция.

Трис(1Н,1Н,3Н-перфторпропоксид)сурьмы. Бело-розовые кристаллы. Т. пл. 219–221 °С. РФЭС C1s спектр, эВ: 287,3 (Sb–O–CH₂CF₂). ИК-Фурье спектр, ν , см⁻¹: 2914–2986 (ν_{C-H}), 1168–1198 (ν_{C-F}), 654–671 (ν_{Sb-O}). ЯМР ¹H (ЧХУ) спектр, δ , м.д.: 2,62 т (2H, CH₂–CF₂, J = 13,7 Гц), 6,23 т.т (1H, CHF₂, J₁ = 51,8 Гц, J₂ = 5,3 Гц).

Трис(1Н,1Н,5Н-перфторпентоксид)сурьмы. Бело-розовые кристаллы. Т. пл. 225–228 °С. РФЭС C1s спектр, эВ: 287,5 (Sb–O–CH₂CF₂). ИК-Фурье спектр, ν , см⁻¹: 2926–2990 (ν_{C-H}), 1170–1176 (ν_{C-F}), 651–670 (ν_{Sb-O}). ЯМР ¹H (ЧХУ) спектр, δ , м.д.: 2,62 т (2H, CH₂–CF₂, J = 13,7 Гц), 6,22 т.т (1H, CHF₂, J₁ = 51,8 Гц, J₂ = 5,3 Гц).

Трис(1Н,1Н,7Н-перфторгептоксид)сурьмы. Бело-розовые кристаллы. Т. пл. 231–234 °С. РФЭС C1s спектр, эВ: 287,3 (Sb–O–CH₂CF₂). ИК-Фурье спектр, ν , см⁻¹: 2926–2990 (ν_{C-H}), 1171–1174 (ν_{C-F}), 653–675 (ν_{Sb-O}). ЯМР ¹H (ЧХУ) спектр, δ , м.д.: 2,61 т (2H, CH₂–CF₂, J = 13,7 Гц), 6,22 т.т (1H, CHF₂, J₁ = 51,8 Гц, J₂ = 5,3 Гц).

Трис(1Н,1Н,9Н-перфторноноксид)сурьмы. Бело-розовые кристаллы. Т. пл. 240–242 °С. РФЭС C1s спектр, эВ: 287,4 (Sb–O–CH₂CF₂). ИК-Фурье спектр, ν , см⁻¹: 2925–2991 (ν_{C-H}), 1174–1178 (ν_{C-F}), 655–671 (ν_{Sb-O}). ЯМР ¹H (ЧХУ) спектр, δ , м.д.: 2,61 т (2H, CH₂–CF₂, J = 13,7 Гц), 6,23 т.т (1H, CHF₂, J₁ = 51,8 Гц, J₂ = 5,3 Гц).

Заключение

1. Разработано новое научное направление модификации гетероцепных полимеров впервые полученными композициями на основе полифторированных спиртов и ММТ, вводимых на стадии получения или переработки ПКА, ПЭТФ и полиуретанов, и предложены пути практического использования разработанных фторсодержащих композиционных материалов, характеризующихся повышенными (по сравнению с исходным полимером) в 1,2 раза уровнем упруго-прочностных характеристик, в 1,8 раз износостойкостью, пониженными горючестью (кислородный индекс 32 % об., эффект самозатухания) и газопроницаемостью, для получения кордной ткани, монолитных спортивных, гидроизоляционных, кровельных, триботехнических и упаковочных материалов.

2. Установлены закономерности модификации гетероцепных полимеров композициями на основе полифторированных спиртов, иммобилизованных на ММТ носителе, заключающиеся во взаимосвязи химического строения спирта (включая его продукты взаимодействия с носителем, морфологии адсорбционных слоев во внутрислоевых пространствах глины, характера распределения частиц добавки в полимерной матрице) с формируемой надмолекулярной структурой полученных фторсодержащих композиционных материалов. Показано, что модифицирующие добавки на основе полифторированных спиртов с четной степенью теломеризации характеризуются более выраженной способностью к дезинтеграции частиц фторорганоглины до единичных монослоев, приводя в условиях ее совмещения с ПКА, ПЭТФ и полиуретанами к частичному высвобождению молекул полифторированных спиртов из межслоевых пространств носителя и их участию в химических и физико-химических процессах в макромолекулярной системе. Указанные особенности обусловили открытие синергетического эффекта ускорения раскрытия ϵ -капролактамного цикла, поликонденсации бис(2-гидроксиэтил)терефталата и уретанообразования, способствующего повышению молекулярной массы продуктов в условиях олиго- и полимеризации при получении модифицированных гетероцепных полимеров.

3. Выявлен комплексный характер влияния композиции на основе полифторированных спиртов, иммобилизованных на ММТ носителе, на структуру ориентированных и неориентированных полимерных нитей и пленок, монолитных образцов, заключающийся в реорганизации аморфной и кристаллической фаз (в т. ч. полиморфного состава), повышении доли макромолекул в плоской *транс*-конформации, снижении дефектности пространственной сетки, формировании более плотноупакованных структур с меньшей долей пустот за счет многоцентровых протонодонорных и протоноакцепторных взаимодействий между макромолекулами ПКА, ПЭТФ, полиуретанов и модифицирующей добавкой (включая полиассоциативные взаимодействия с участием образующихся групп $\sim\text{HN}-\text{CH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{H}$, $\sim\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{H}$ и $\sim\text{HN}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{H}$), совокупно повышающих степень совершенства формируемой надмолекулярной структуры и однородность поверхности фторсодержащих полимерных композиционных материалов.

4. Установлено, что модифицирование гетероцепных полимеров композициями на основе полифторированных спиртов и ММТ способствует повышению устойчивости разработанных фторсодержащих материалов в условиях многофакторных процессов деструкции макромолекул (динамично изменяющиеся температуры, агрессивные среды, воздействие УФ-излучения, пламени и механохимического изнашивания).

5. Изучены пути повышения термо-, огне- и светостойкости ПКА, ПЭТФ, эластичных полиуретанов под влиянием вводимого модификатора, связанные с участием парамагнитных центров (фторированные свободные радикалы, полиэлементные частицы фторорганоглины) в синергетическом ингибировании радикальных процессов, формировании теплового и диффузионного барьера, обеспечивающих повышение стабильности фторполимерных материалов.

6. Исследовано влияние композиций на основе полифторированных спиртов, иммобилизованных на ММТ носителе, на свойства многокомпонентных полимерных составов, предназначенных для получения кордной ткани,

монолитных спортивных, гидроизоляционных, кровельных, триботехнических и упаковочных материалов. Наблюдается увеличение прочностных свойств, стойкости к термоокислительному, световому старению и истиранию, огне- и биостойкости, гидролитической устойчивости полученных фторсодержащих композитов на основе ПКА, ПЭТФ и полиуретанов.

Список сокращений и условных обозначений

ПКА – поли-ε-капроамид

ПЭТФ – полиэтилентерефталат

ММТ – монтмориллонит

МУРР – малоугловое рентгеновское рассеяние

РСА – рентгеноструктурный анализ

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

РФЛА – рентгенофлуоресцентный анализ

АСМ – атомно-силовая микроскопия

ЭПР – электронный парамагнитный резонанс

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия

ТГ – термогравиметрия

ДТА – дифференциально-термический анализ

ДТГ – дифференциальная термогравиметрия

ТМА – термомеханический анализ

ДМА – динамический механический анализ

КУС – краевой угол смачивания

ТФК – терефталевая кислота

ЭГ – этиленгликоль

БГЭТ – бис(2-гидроксиэтил)терефталат

ДЭГ – диэтиленгликоль

СИ – синхротронное излучение

MAS ЯМР – твердотельная ЯМР спектроскопия высокого разрешения в условиях вращения образца под магическим углом

Список литературы

- 1) Фторполимерные материалы / Н. А. Адаменко, Е. Н. Больбасов, В. М. Бузник, С. Ю. Вавилова, С. В. Гнеденков, В. И. Дяченко, И. В. Зибарева, Л. Н. Игнатьева, С. М. Игумнов, А. В. Казуров, Д. П. Кирюхин, Г. А. Кичигина, Т. Ю. Кумеева, П. П. Куш, Д. В. Машталяр, О. А. Мельник, В. Г. Назаров, Л. Н. Никитин, А. А. Охлопкова, Н. П. Пророкова, Е. Ю. Сафронова, С. А. Серов, С. Л. Синебрюхов, С. А. Слепцова, В. И. Соколов, В. П. Столяров, С. И. Твердохлебов, С. А. Хатипов, А. К. Цветников, Е. Ю. Шиц, А. Б. Ярославцев; отв. ред.: В. М. Бузник; Ин-т химии растворов им. Г. А. Крестова РАН, Национальный исследовательский Томский гос. ун-т, ФГУП «Всероссийский НИИ авиационных материалов», Консорциум «Фторполимерные материалы и нанотехнологии». – Томск: Изд-во научно-технической литературы (ООО «Издательство НТЛ»), 2017. – 596 с.
- 2) Scheirs, J. Modern Fluoropolymers: High Performance Polymers for Diverse Applications (Wiley Series in Polymer Science) / J. Scheirs. – Wiley, 1997. – 660 p.
- 3) Ameduri B., Boutevin B. Well Architected Fluoropolymers: Synthesis, Properties and Applications. – Amsterdam: Elsevier, 2004. – 508 p.
- 4) Ameduri, B. Fluorinated Polymers: Volume 1: Synthesis, Properties, Processing and Simulation (Rsc Polymer Chemistry) / B. Ameduri, H. Sawada, T. Narita. – Royal Society of Chemistry, RSC Publishing, 2016. – 439 p.
- 5) Ameduri, B. Fluorinated Polymers: Volume 2: Applications (Polymer Chemistry Series) (Rsc Polymer Chemistry) / B. Ameduri, H. Sawada, T. Narita. – Royal Society of Chemistry, RSC Publishing. 2016. – 396 p.
- 6) Бузник, В. М. Состояние отечественной химии фторполимеров и возможные перспективы развития / В. М. Бузник // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. Хим. об-ва им. Д. И. Менделеева). – 2008. – Т. LII, № 3. – С. 7–12.
- 7) Smith, D. W. Handbook of Fluoropolymer Science and Technology / D. W. Smith, S. T. Iacono, S. S. Iyer. – John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2014. – 646 p.

- 8) Ebnesajjad, S. Fluoropolymer Additives / S. Ebnesajjad, R. A. Morgan. – Elsevier. William Andrew, 2019. – 304 p.
- 9) Hougham, G. G. Fluoropolymers 1: Synthesis (V. 1) / G. G. Hougham, P. E. Cassidy, K. Johns, T. Davidson. – Springer Science & Business Media, 2006. – 330 p.
- 10) Hougham, G. G. Fluoropolymers 2: Properties (Topics in Applied Chemistry) (V. 2) / G. G. Hougham, P. E. Cassidy, K. Johns, T. Davidson. – Springer Science & Business Media, 1999. – 408 p.
- 11) Кудашев, С. В. Methods of introducing poly- and perfluorinated fragments in to a macromolecular system (Review) = Методы введения поли- и перфторированных фрагментов в макромолекулярные системы (Обзор) / С. В. Кудашев // Fluorine notes (Фторные заметки): online journal. – 2020. – № 3 (130) (май–июнь). – 56 (60) с. – DOI: 10.17677/fn20714807.2020.03.02. – URL: http://ru.notes.fluorine1.ru/journals/by_issue/130.
- 12) Ebnesajjad, S. Fluoroplastics, Volume 1: Non-Melt Processible Fluoropolymers – The Definitive User's Guide and Data Book (Plastics Design Library) / S. Ebnesajjad. – Elsevier. William Andrew, 2014. – 703 p.
- 13) Ebnesajjad, S. Fluoroplastics, Volume 2: Melt Processible Fluoropolymers – The Definitive User's Guide and Data Book (Plastics Design Library) / S. Ebnesajjad. Elsevier. – William Andrew, 2015. – 766 p.
- 14) Ebnesajjad, S. Fluoropolymer Applications in the Chemical Processing Industries: The Definitive User's Guide and Handbook (Plastics Design Library) / S. Ebnesajjad, P. R. Khaladkar. – Elsevier. William Andrew, 2017. – 452 p.
- 15) Drobny, J. G. Technology of Fluoropolymers / J. G. Drobny. – CRC Press. Boca Raton, Florida, 2001. – 172 p.
- 16) Кирюхин, Д. П. Фторполимерные композиционные материалы и защитные покрытия для экстремальных условий арктической зоны / Д. П. Кирюхин, Г. А. Кичигина, П. П. Куш // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева). – 2020. – Т. 64, № 4. – С. 20–29.

- 17) Ассортимент, свойства и применение фторполимеров Кирово–Чепецкого химического комбината / З. Л. Баскин, Д. А. Шабалин, Е. С. Выражейкин, С. А. Дедов // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об–ва им. Д. И. Менделеева). – 2008. – Т. ЛП, № 3. – С. 13–23.
- 18) Кочеткова, Г. В. Новые марки отечественных фторкаучуков / Г. В. Кочеткова, Б. А. Логинов // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об–ва им. Д. И. Менделеева). – 2008. – Т. ЛП, № 3. – С. 23–25.
- 19) Перепелкин, К. Е. Фторполимерные волокна: физико–химическая природа и структурная обусловленность их уникальных свойств, особенности получение и применение / К. Е. Перепелкин // Химические волокна. – 2004. – № 1. – С. 39–50.
- 20) Фторполимеры // Под ред. Л. А. Уолла. Пер. с англ. под ред. И. Л. Кнунянца, В. А. Пономаренко. М.: Мир, 1975. – 448 с.
- 21) Паншин, Ю. А. Фторопласты / Ю. А. Паншин, С. Г. Малкевич, Ц. С. Дунаевская. – Л.: Химия, 1978. – 232 с.
- 22) Промышленные фторорганические продукты: Справ. / Под ред. Б. Н. Максимова. – Л.: Химия, 1990. – 464 с.
- 23) Пономаренко, В. А. Фторсодержащие гетероцепные полимеры / В. А. Пономаренко, С. П. Круковский, А. Ю. Алыбина. – М.: Наука, 1973. – 304 с.
- 24) Маличенко, Б. Ф. Фторсодержащие полиамиды и полиуретаны / Б. Ф. Маличенко. – Киев: Наукова думка. – 1977. – 231 с.
- 25) Гитина, Р. М. Реакции поликонденсации фторированных органических соединений / Р. М. Гитина, Е. Л. Зайцева, А. Я. Якубович // Успехи химии. – 1971. – Т. XL. Вып. 8. – С. 1479–1510.
- 26) Кнунянц, И. Л. Линейные полифторированные одноименно бифункциональные соединения как потенциальные мономеры / И. Л. Кнунянц, Ли Чжи–Юань, В. В. Шокина // Успехи химии. – 1963. – Т. XXXII. Вып. 9. – С. 1052–1086.
- 27) Бэрсон, К. А. Фторсодержащие органические полимеры / К. А. Бэрсон, К. Р. Патрик // Успехи химии. – 1964. – Т. XXXIII. Вып. 8. – С. 977–990.

- 28) Маличенко, Б. Ф. Фторсодержащие полиэфирсы и полииоэфирсы / Б. В. Маличенко // Успехи химии. – 1971. Т. XL. – Вып. 3. – С. 547–571.
- 29) Gardiner J. Fluoropolymers: Origin, Production, and Industrial and Commercial Applications / J. Gardiner // Australian Journal of Chemistry. – 2015. – V. 68. – P. 13–22.
- 30) Никалин, Д. М. Фторсодержащие полимерные лакокрасочные материалы в авиационной технике. Обзор / Д. М. Никалин, Ю. И. Меркулова, В. Г. Железняк // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об–ва им. Д. И. Менделеева). – 2019. – Т. 63, № 1. – С. 86–93.
- 31) Хатилов, С. А. Влияние ионизирующего излучения на структуру политетрафторэтилена. Деструкция или сшивание? / С. А. Хатилов, В. М. Бузник. Изд–во LAP LAMBERT Academic Publishing, 2018. – 84 с.
- 32) Истолин, Н. П. Антифрикционные свойства композиционных материалов на основе фторполимеров / Н. П. Истолин, А. П. Семенов. – М.: Наука, 1981. – 147 с.
- 33) Кнунянц, И. Л. Покорение неприступного элемента / И. Л. Кнунянц, А. В. Фокин. – М.: Издательство академии наук СССР, 1963. – 192 с.
- 34) Фокин, А. В. Применение фторорганических соединений в технике / А. В. Фокин, А. П. Семенов. – М.: ИМАШ РАН, 1999. – 70 с.
- 35) Кнунянц, И. Л. Синтезы фторорганических соединений / И. Л. Кнунянц, Г. Г. Якобсон. – М.: Химия, 1973. – 312 с.
- 36) Кнунянц, И. Л. Синтезы фторорганических соединений (мономеры и промежуточные продукты) / И. Л. Кнунянц, Г. Г. Якобсон. – М.: Химия. 1977. – 304 с.
- 37) Рахимов, А. И. Химия и технология фторорганических соединений / А. И. Рахимов. – М.: Химия, 1986. – 271 с.
- 38) Исикава, Н. Соединения фтора. Синтез и применение / Н. Исикава; пер. М. В. Поспелова, под ред. А. В. Фокина. – М.: Мир. 1990. – 407 с.
- 39) Фурин, Г. Г. Современные методы фторирования органических соединений / Г. Г. Фурин. – М.: Наука, 2000. – 240 с.

- 40) Новые направления в разработке технологий получения фторсоединений с применением элементного фтора в ФГУП «Российский научный центр «Прикладная химия» / Д. А. Мухортов, В. Г. Барабанов, Б. Н. Максимов, И. А. Блинов, П. С. Камбур // Химическая промышленность. – 2019. – Т. 96, №5. – С. 241–248.
- 41) Игумнов, С. М. Синтезы фторорганических соединений (Ч. 1–4) / С. М. Игумнов, Э. В. Игумнова. М.: ЗАО НПО «ПиМ–Инвест», 2019.
- 42) Кнунянц, И. Л. Новые данные о реакциях фторорганических соединений / И. Л. Кнунянц, В. Р. Полищук // Успехи химии. – 1976. – Т. 45. Вып. 7. – С. 1139–1176.
- 43) Кнунянц, И. Л. Успехи синтеза и исследования фторорганических соединений / И. Л. Кнунянц, В. Р. Полищук // Успехи химии. – 1975. – Т. 44. Вып. 4. – С.685–714.
- 44) Александрова, Т. М. Синтез и свойства привитых сополимеров целлюлозы и кератина шерсти с виниловыми эфирами фторкарбоновых кислот / Т. М. Александрова, Л. С. Слеткина, З. А. Роговин // Журнал прикладной химии. – 1972. Т.9. – С. 2038–2042.
- 45) Peculiarities of the structure of copper- and nickel-fluoropolymer composites fabricated by explosive pressing / L. N. Ignatieva, G. A. Zverev, N. A. Adamenko, A.V. Kazurov, I. V. Sergeev, A. Yu. Ustinov, I. A. Tkachenko, V. M. Bouzник // Journal of Fluorine Chemistry. – 2015. – V. 172. – P. 68–73.
- 46) Rakhimov, A. I. Initiators for Manufacture of PVC / A. I. Rakhimov. – N. Y., 2008. – 182 с.
- 47) Сахаров, А. М. Получение и термические характеристики Фторсама–39 с низкомолекулярным фторкаучуком СКФ–26 (ОНМ) / А. М. Сахаров, М. Ю. Попович, С. П. Круковский // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2019. – №2. – С. 449–452.
- 48) Глазков, А. А. Взаимодействие перфторполиэфирполиперекиси ПФПП–4 с полифторароматическими соединениями / А. А. Глазков, А. А. Ярош, А. М.

- Сахаров // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2019. – №10. – С. 1903–1907.
- 49) Synthesis and characterization of the fluorinated acrylic latex: Effect of fluorine-containing surfactant on properties of the latex film / W. Yang, Y. Chen, D. Han, L. Zhu // Journal of Fluorine Chemistry. – 2013. – V. 149. – P. 8–12.
- 50) Квантово–химическое изучение механизма протонирования *n*-фторстирола методом MNDO / В. А. Бабкин, Ю. А. Вашута, А. В. Кожухова, Д. С. Андреев, А. В. Игнатов, А. П. Князев, А. И. Рахимов, Е. С. Титова, В. С. Белоусова, А. Р. Денисюк, К. Ю. Прочухан, О. С. Рахимова // Fluorine notes: сетевой журн. 2019, N 4(125), URL: http://www.notes.fluorine1.ru/public/2019/4_2019/article_3.html (дата обращения: 1.04.2020).
- 51) Влияние фтора на фармакологическую активность производных тиюрацила / Е. С. Титова, П. М. Васильев, А. И. Рахимов, В. В. Ворфоломеева, Л. Р. Яналиева // Fluorine notes: сетевой журн. 2016, N 2(105), URL: http://www.notes.fluorine1.ru/public/2016/2_2016/letters/rusletter3.html (дата обращения: 1.04.2020).
- 52) Рахимов, А.И. Каталитический синтез полифторалкилхлорформатов / А. И. Рахимов, Л. А. Бутковская, Н. А. Рахимова // Fluorine notes: сетевой журн. 2016, N 1(104), URL: http://www.notes.fluorine1.ru/public/2016/1_2016/letters/rusletter3.html (дата обращения: 1.04.2020).
- 53) Schofield, H. Fluorine chemistry statistics: numbers of organofluorine compounds and publications associated with fluorine chemistry / H. Schofield // Journal of Fluorine Chemistry. – 1999. – V. 100, Is. 1–2. – P. 7–11.
- 54) Рынок фторполимеров в России – 2020. Показатели и прогнозы / Tebiz Group. 2020 (март). Электронный документ. – 136 с.
- 55) Европейский рынок фторполимеров. Текущая ситуация и прогноз 2020–2024 гг. / ACG (Alto Consulting Group). 2020 (март). Электронный документ. – 115 с.

- 56) Buznik, V. M. Bibliometric analysis of scientific publications on fluoropolymers / V. M. Buznik, I. V. Zibareva // *Polymer Science. Series A.* – 2011. – V. 53. N. 11. – P. 1110–1120.
- 57) Бузник, В. М. Химия фтора в России: библиометрический и тематический анализ / В. М. Бузник, И. В. Зибарева // *Fluorine notes: сетевой журн.* 2015, N 3(100), URL: http://www.notes.fluorine1.ru/public/2015/3_2015/retro/rusindex.html (дата обращения: 1.04.2020).
- 58) Organofluorine chemistry: Promising growth areas and challenges / L.V. Politanskaya, G. A. Selivanova, E. V. Panteleeva, E. V. Tretyakov, V. E. Platonov, P. V. Nikul'Shin, A. S. Vinogradov, Y. V. Zonov, V. M. Karpov, T. V. Mezhenkova, V. V. Bardin, D. O. Prima, A. G. Makarov, A. V. Zibarev, A. V. Vasilyev, A. B. Koldobskii, O. S. Shilova, S. M. Morozova, A. A. Tyutyunov, V. E. Boiko et al. // *Russian Chemical Reviews.* – 2019. – V. 88. N. 5. – P. 425–569.
- 59) Андриенко, О. С. Практические методы введения фтора в органические соединения / О. С. Андриенко, В. И. Сачков, В. А. Яновский. – Томск: Изд-во НТЛ, 2010. – 176 с.
- 60) Furin, G. G. Synthesis and Application of Fluorine-Containing Ethers Based on Perfluoroolefins / *Chemistry for Sustainable Development.* – 2006. – V. 14. – P. 303–318.
- 61) Park, J. D. The Synthesis of Special Fluorine-Containing Monomers / J. D. Park. – Тара бланда, 1966. – 426 p.
- 62) Grampel, Robert D. Surfaces of fluorinated polymer systems / Robert D. van de Grampel. – Eindhoven: Technische Universiteit Eindhoven, 2002. – 151 p.
- 63) Rauscher, W. H. The Synthesis of Ethyl Adipamate and 2-Keto-6,6-dihydroperfluorohexamethylenimine/ W. H. Rauscher, H. Tucker // *Journal of the American Chemical Societ.* – 1954. – V. 76. – P. 3599–3601.
- 64) Мирошниченко, А. В. Синтез и свойства полифторированных олигомеров ε-аминокапроновой кислоты / А. В. Мирошниченко, А. И. Рахимов, Н. А. Рахимова // *Fluorine notes: сетевой журн.* 2016, N 4(107), URL:

http://www.notes.fluorine1.ru/public/2016/4_2016/letters/rusletter2.html (дата обращения: 1.04.2020).

- 65) A quantum–chemical analysis of the mechanism of the reaction between 1,1,5–trihydroperfluoropentanol and ϵ –caprolactam / N. A. Storozhakova, A. I. Rakhimov, E. Y. Efanova, R. G. Fedunov // *Russian Journal of Physical Chemistry A.* – 2002. – V. 76. N. 12. – P. 2026–2029.
- 66) Storozhakova, N. A. Reactions of Polyfluorinated Telomeric Alcohols with ϵ –Caprolactam / N. A. Storozhakova, E. Yu. Efanova, A. I. Rakhimov // *Russian Journal of Applied Chemistry.* – 2002. – V. 75, N. 10. – P. 1715–1717.
- 67) Полифторалкилирование олигомеров ϵ –аминокапроновой кислоты / Н. А. Сторожакова, А. В. Налесная, А. И. Рахимов, В. Н. Прокшиц // *Изв. ВолгГТУ. Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов: Межвуз. сборник науч. статей / ВолгГТУ.* – Волгоград, 2004. Вып.1. №2. – С. 117–120.
- 68) Oligomerization and polymerization of ϵ –caprolactam in the presence of the system 1,1,5–trihydroperfluoropentanol–acetic acid / N. A. Storozhakova, Kh. Kh. N. Akhmed, A. I. Rakhimov, R. G. Fedunov // *Russian Journal of Applied Chemistry.* – 2007. – V. 80. N. 5. – P. 813–817.
- 69) Modification of Polycaproamide by 1,1,5–Trihydroperfluoropentanol / I. A. Novakov, N. A. Storozhakova, A. P. Krasnov, V. B. Ivanov, V. V. Priymak // *Polymer Science. Ser.B.* – 2005. – V.47. N. 11–12. – P. 335–338.
- 70) Synthesis of aliphatic polyamide bearing fluorinated groups from ϵ –caprolactam and modified cyclic lysine / D. Tunc, B. Améduri, C. Jérôme, P. Desbois, P. Lecomte, S. Carlotti // *European Polymer Journal.* – 2015. – V. 71. – P. 575–584.
- 71) Surface Control of Thermosetting Fluorinated Polyurethane / D. Cai, Y. Ren, Y. Li, X. Wang // *MATEC Web of Conferences (CMPSE 2017).* – 2017. – N. 130. – P. 1–4.
- 72) Ho, T. A new fluorinated polyurethane: Polymerization, characterization, and mechanical properties / T. Ho, K. J. Wynne // *Macromolecules.* – 1992. – V. 25. N. 13. – P. 3521–3527.

- 73) Kim, H. A study for mechanical and platelet adhesion properties of fluorinated polyurethanes / H. Kim // *Polymer Korea*. – 2001. – V. 25. N.3. – P. 343–348.
- 74) Groult, H. *Modern Synthesis Processes and Reactivity of Fluorinated Compounds* / H. Groult, F. Leroux, A. Tressaud. – Elsevier, 2016. – 792 p.
- 75) Smirnova, O. *Fluorinated Polyurethanes, Synthesis and Properties* / O. Smirnova, A. Glazkov, A. Yarosh, A. Sakharov // *Molecules*. – 2016. – V. 21. N. 7. – P. 1–10.
- 76) Fluorinated polyurethane based on liquid fluorine elastomer (LFH) synthesis via two-step method: the critical value of thermal resistance and mechanical properties / N. Li, F. Zeng, Y. Wang, D. Qu, W. Hu, Y. Luan, S. Dong, J. Zhang, Y. Bai // *RSC Advances*. – 2017. – I. 49. – P. 30970–30978.
- 77) *Low Surface Energy Polymeric Films from Novel Fluorinated Blocked Isocyanates* / L. van Ravenstein, W. Ming, R. D. van de Grampel, R. van der Linde, G. de With, T. Loontjens, P. C. Thune, J. W. Niemantsverdriet // *Macromolecules*. – 2004. – V. 37. – P. 408–413.
- 78) Wu, Z. *Synthesis and properties of fluorinated non-isocyanate polyurethanes coatings with good hydrophobic and oleophobic properties* / Z. Wu, L. Tang, J. Dai, J. Qu // *Journal of Coatings Technology and Research*. – 2019. – V. 16. – P.1233–1241.
- 79) *Blocked isocyanates: from analytical and experimental considerations to non-polyurethane applications* / M. S. Rolph, A. L. J. Markowska, C. N. Warriner, R. K. O'Reilly // *Polymer Chemistry*. – 2016. – V.7. – P. 7351–7364.
- 80) Пыльнов, Д. В. Полиуретановые эластомеры на основе полифункциональных олигоизопренов и телехелатных олигомеров с фторированными производными дифенилолметана: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Волгоград, 2013. – 24 с.
- 81) Титова, Е. Н. Разработка наполненных полиуретановых композиций, модифицированных фторорганическими поверхностно-активными соединениями: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Волгоград, 2012. – 24 с.
- 82) Gugina, S. Yu. Use of fluorinated ethers of glycerol and 1,1,7-trihydroperfluoroheptanol for developing elastomers with improved technical and

- operation characteristics / S. Yu. Gugina, V. P. Medvedev // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2014. – V. 87, N. 8. P. 1133–1139.
- 83) Рахимова, Н. А. Синтез N–полифторалкильных производных моно–ε–аминокапроата глицерина – новых полифункциональных модификаторов полимеров / Н. А. Рахимова, С. В. Кудашев // Изв. ВолгГТУ. Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов». Вып. 8 : межвуз. сб. науч. ст. / ВолгГТУ. – Волгоград, 2011. № 2. – С. 145–150.
- 84) Кудашев, С. В. Влияние полифторированных модификаторов на структуру и свойства гетероцепных полимеров: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Волгоград, 2011. – 24 с.
- 85) Пат. 2451048 РФ, МПК C09D175/08, C09D175/14, C09D109/00. Композиция для спортивных покрытий / А. В. Нистратов, С. В. Кудашев, С. Ю. Гугина, А. И. Рахимов, Н. А. Рахимова, И. А. Новаков; ВолгГТУ. – 2012.
- 86) Rakhimova N. A. Features of reactions of phthalic anhydride with polyfluorinated alcohols / N. A. Rakhimova, S. V. Kudashev // Russian Journal of General Chemistry. – 2011. – V. 81. N. 7. – P. 1529–1534.
- 87) Пат. 2451050 РФ, МПК C09D175/14, C09D109/00. Композиция для спортивных покрытий / А. В. Нистратов, С. В. Кудашев, С. Ю. Гугина, А. И. Рахимов, Н. А. Рахимова, И. А. Новаков; ВолгГТУ. – 2012.
- 88) Кудашев, С.В. Композиционные материалы на основе высокомолекулярных соединений и дисперсных систем органической и органоминеральной природы / С. В. Кудашев, В. Ф. Желтобрюхов, Т. И. Даниленко; ВолгГТУ. – Волгоград, 2015. – 144 с.
- 89) Кудашев, С.В. Полиэтилентерефталат: особенности модификации, структура и направления рециклинга / С. В. Кудашев, В. Ф. Желтобрюхов, Т. И. Даниленко; ВолгГТУ. – Волгоград, 2014. – 147 с.
- 90) Prorokova, N. P. New directions for the use of fluoropolymers in the process of modifying synthetic fibrous materials / N. P. Prorokova, V. M. Buznik. – В книге: Fluoropolymers: research, production problems, new areas of application Collection of thesis of international conference, 2020. – P. 117–120.

- 91) Hydrophobization of Polyester Textile Materials with Telomeric Tetrafluoroethylene Solutions / N. P. Prorokova, T. Yu. Kumeeva, D. P. Kiryukhin, V. M. Buznik // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2013. – V. 86. N. 1. – P. 69–75.
- 92) Kharitonov, A. P. Surface modification of polymers by direct fluorination: A convenient approach to improve commercial properties of polymeric articles / A. P. Kharitonov, L. N. Kharitonova // *Pure and Applied Chemistry*. – 2009. – V. 81(3). – P. 451–471.
- 93) Pinson, J. *Surface Modification of Polymers: Methods and Applications* / J. Pinson, D. Thiry. – Wiley, 2019. – 460 p.
- 94) Назаров, В. Г. Поверхностная модификация полимеров / В. Г. Назаров. – М.: МГУП, 2008. – 474 с.
- 95) О фторсодержащих поверхностно–активных веществах, способных модифицировать полимерные волокна тканей / А. А. Агеев, И. В. Аксёнова, В. А. Волков, А. Ф. Елеев // *Fluorine notes: сетевой журн.* – 2012, N 4(83), URL: http://www.notes.fluorine1.ru/public/2012/4_2012/letters/rusletter3.html.
- 96) Пугачев, А. К. Из истории создания отечественных фторполимеров / А. К. Пугачев // *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об–ва им. Д. И. Менделеева)*. – 2008. Т. LII, № 3. С. 5–6.
- 97) Опыт применения фторполимерных материалов в авиационной технике / Э. Я. Бейдер, А. А. Донской, Г. Ф. Железина, Э. К. Кондрашов, Ю. В. Сытый, Е. Г. Сурнин // *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об–ва им. Д. И. Менделеева)*. – 2008. – Т. LII, № 3. – С. 30–44.
- 98) Назаров, В. Г. Фторированные резины с улучшенными триботехническими свойствами / В. Г. Назаров, В. П. Столяров, В. А. Баранов, Л. А. Евлампиева // *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об–ва им. Д. И. Менделеева)*. – 2008. – Т. LII, № 3. – С. 45–55.
- 99) Influence of the Composition of Graft Copolymers of Fluoroalkyl Methacrylates on Stability of the Superhydrophobic State of Stainless Steel Surface / V. V. Klimov, E. V. Bryuzgin, V. O. Kharlamov, A.D. Grudanova, A.V. Navrotsky, I. A. Novakov // *Polymer Science, Series B*. – 2019. – Vol. 61, No. 6. – P. 725–734.

- 100) Никитин, Л. Н. Сверхкритический диоксид углерода как активная среда для химических процессов с участием фторполимеров / Л. Н. Никитин, М. О. Галлямов, Э. Е. Саид-Галиев, А. Р. Хохлов, В. М. Бузник // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева). – 2008. – Т. ЛП, № 3. – С. 56–65.
- 101) Кирюхин, Д. П. Радиационно-химический синтез теломеров тетрафторэтилена и их использование для создания тонких защитных фторполимерных покрытий / Д. П. Кирюхин, И. П. Ким, В. М. Бузник, Л. Н. Игнатьева, В. Г. Курявый, С. Г. Сахаров // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева). – 2008. – Т. ЛП, № 3. – С. 66–72.
- 102) Севастьянов, В. И. Плазмохимическое модифицирование фторуглеродных полимеров для создания новых гемосовместимых материалов / В. И. Севастьянов, В. Н. Василец // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева). – 2008. – Т. ЛП, № 3. – С. 72–80.
- 103) Муйдинов, М. Р. Разработка методов синтеза поверхностно модифицированных фторполимерсодержащих композиционных материалов / М. Р. Муйдинов // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева). – 2008. – Т. ЛП, № 3. – С. 81–89.
- 104) Хатипов, С. А. Создание нового антифрикционного и уплотнительного материала на основе радиационно-модифицированного политетрафторэтилена / С. А. Хатипов, Н. А. Артамонов // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева). – 2008. – Т. ЛП, № 3. – С. 89–97.
- 105) Харитонов, А. П. Прямое фторирование полимерных изделий – от фундаментальных исследований к практическому использованию / А. П. Харитонов, Б. А. Логинов // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева). – 2008. – Т. ЛП, № 3. – С. 106–111.
- 106) Гриценко, К. П. Пленки политетрафторэтилена, нанесенные испарением в вакууме: механизм роста, свойства, применение / К. П. Гриценко // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева). – 2008. – Т. ЛП, № 3. – С. 112–123.

- 107) Ямпольский, Ю. П. Аморфные перфторированные мембранные материалы: структура, свойства и применение / Ю. П. Ямпольский // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева). – 2008. – Т. ЛП, № 3. – С. 123–130.
- 108) Бузник, В. М. Морфология и строение микронных и наноразмерных порошков политетрафторэтилена, полученных газофазным методом / В. М. Бузник, В. Г. Курявый // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева). – 2008. – Т. ЛП, № 3. – С. 131–139.
- 109) Кумеева, Т. Ю. Сверхгидрофобизация полиэфирных текстильных материалов посредством модифицирования поверхности политетрафторэтиленом: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Иваново, 2010. – 17 с.
- 110) Использование радиационно–синтезированных теломеров тетрафторэтилена с силановыми концевыми группами для гидрофобизации полиэфирной ткани / Г. А. Кичигина, П. П. Куш, Д. П. Кирюхин, Н. П. Пророкова // Химия высоких энергий. – 2020. – Т. 54. №2. – С. 135–141.
- 111) Prorokova, N. P. Improving the wettability of polyester fabric with using direct fluorination // N. P. Prorokova, T. Yu. Kumeeva, S.Y. Vavilova // Journal of Fluorine Chemistry. – 2019. – V. 219. – P. 115–122.
- 112) Chapurina, M. A. Surface energy of polyester and viscose fibres modified with polyfluoroalkyl acrylates / M. A. Chapurina, L. S. Gal'Braikh, L. V. Redina, N. V. Kolokolkina // Fibre Chemistry. – 2007. – V. 39. N. 3. – P. 180–184.
- 113) Chapurina, M. A. New fluorine–containing polymers for modification of the surface properties of chemical fibres / M. A. Chapurina, L. S. Gal'braikh, L.V. Redina, L. S. Sletkina, S. M. Igumnov, E. Yu. Maksareva, K. E. Narinyan // Fibre Chemistry. – 2005. – V. 37. N. 2. – P. 81–83.
- 114) Слеткина, Л. С. Модифицирование поверхности химических волокон фторсодержащими сополимерами / Л. С. Слеткина, Л. В. Редина, Н. В. Колоколкина // Химические волокна. – 1995. – № 5. – С. 27–30.
- 115) Новаков, И. А. Поликапроамидные системы с полифторированными фрагментами / И. А. Новаков, Н. А. Рахимова // Изв. ВолгГТУ. Серия «Химия

- и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов». Вып. 6: межвуз. сб. науч. ст. / ВолгГТУ. – Волгоград, 2009. – № 2. – С. 5–29.
- 116) Storozhakova, N. A. Graft Polymerization of Octafluoropentyl Acrylate to Polycaproamide Thread / N. A. Storozhakova, V. A. Korotkov, A. I. Rakhimov, T. I. Danilenko // *Method and Theory in Physical Organic Chemistry*. – N.Y., 2005. – P.45–49.
- 117) Storozhakova, N. A. Radical Grafting of Octafluoropentyl Acrylate to a Polycaproamide Thread / N. A. Storozhakova, V. A. Korotkov, A. I. Rakhimov, T. I. Danilenko // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2004. – V. 77. N. 1. – P. 141–143.
- 118) Мирошниченко, А. В. Особенности взаимодействия полифторалкилхлорсульфитов с карбоновыми кислотами и их солями / А. В. Мирошниченко, А. И. Рахимов, О. В. Вострикова // *Известия ВолгГТУ. Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов*. – Волгоград, 2019. № 5 (228). – С. 37–41.
- 119) Рахимов, А. И. Особенности полифторалкилирования фенолов полифторалкилхлорсульфитами / А. И. Рахимов, А. В. Мирошниченко, О. В. Вострикова // *Известия ВолгГТУ. Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов*. – Волгоград, 2017. № 4 (199). – С. 20–21.
- 120) Рахимов, А. И. Особенности каталитической реакции 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилхлорсульфита со спиртами / А. И. Рахимов, А. В. Мирошниченко, О. В. Вострикова // *Известия ВолгГТУ. Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов*. – Волгоград, 2015. – № 4 (159). – С. 12–14.
- 121) Модификация окисленного изотактического полипропилена полифторалкилхлорсульфитом / В. С. Авилова, Э. В. Петросян, А. Ю. Марышев, Н. А. Рахимова, А. И. Рахимов // *Известия ВолгГТУ. Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»*.

- Вып. 12: межвуз. сб. науч. ст. / ВолгГТУ. – Волгоград, 2014. – № 7 (134). – С. 120–121.
- 122) Рахимов, А. И. Особенности получения фениловых эфиров с помощью полифторалкилхлорсульфитов / А. И. Рахимов, А. В. Мирошниченко // Fluorine notes: сетевой журн. – 2011, N 6(79), URL: http://www.notes.fluorine1.ru/public/2011/6_2011/letters/rusindex.html (дата обращения: 1.04.2020).
- 123) Влияние заместителей в аллиловом спирте на реакцию с полифторалкилхлорсульфитами / А. И. Рахимов, Г. И. Никишин, А. В. Мирошниченко, Фьонг Тхао До Зьонг // Fluorine notes: сетевой журн. – 2011, N 5(78), URL: http://www.notes.fluorine1.ru/public/2011/5_2011/letters/rusindex.html.
- 124) Реакции карбоксилсодержащих соединений и их солей с полифторалкилсульфитами / А. И. Рахимов, А. В. Налесная, О. В. Вострикова, Н. А. Рахимова, А. С. Бабушкин // Изв. ВолгГТУ. Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов». Вып. 6: межвуз. сб. науч. ст. / ВолгГТУ. – Волгоград, 2009. – № 2. – С. 30–32.
- 125) Мирошниченко, А. В. Особенности взаимодействия полифторалкилхлорсульфитов с карбоновыми кислотами и их солями / А. В. Мирошниченко, А. И. Рахимов, О. В. Вострикова // Известия ВолгГТУ. Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. – Волгоград, 2019. – № 5 (228). – С. 37–41.
- 126) Рахимов, А. И. Особенности полифторалкилирования фенолов полифторалкилхлорсульфитами / А. И. Рахимов, А. В. Мирошниченко, О. В. Вострикова // Известия ВолгГТУ. Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. – Волгоград, 2017. – № 4 (199). – С. 20–21.
- 127) Preparation and properties of polyfluorinated acrylamide–sodium acrylate copolymers / A. I. Rakhimov, D. A. Vershinin, A. V. Miroshnichenko, O. S.

- Rakhimova // Russian Journal of General Chemistry. – 2013. – V. 83, N. 6. – P. 1043–1046.
- 128) Rakhimov, A. I. A New Method for Preparing Polyfluorinated Ethers / A. I. Rakhimov, A.V. Nalesnaya, O. V. Vostrikova // Russian Journal of General Chemistry. – 2004. – V. 74, N. 4. – P. 633–634.
- 129) Рахимов, А. И. Влияние ассоциации полифторированных спиртов с катализатором на реакцию образования полифторалкилхлорсульфитов / А. И. Рахимов, А. В. Мирошниченко, О. В. Вострикова // Известия ВолгГТУ. Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. – Волгоград, 2016. – № 12 (191). – С. 70–73.
- 130) Рахимов, А. И. Квантово–химический анализ каталитической реакции образования полифторалкилхлорсульфитов / А. И. Рахимов, А. В. Мирошниченко, О. В. Вострикова // Известия ВолгГТУ. Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. – Волгоград, 2016. – № 4 (183). – С. 77–80.
- 131) Рахимов, А. И. Новая реакция полифторированных спиртов с тионилхлоридом / А. И. Рахимов, А. В. Мирошниченко // Fluorine notes: сетевой журн. – 2011, N 3(76), URL: http://www.notes.fluorine1.ru/public/2011/3_2011/letters/rusindex.html.
- 132) Модификация олигомерных отходов производства поликапроамида / Н. А. Рахимова, Е. Д. Молдавская, А. И. Рахимов, В. С. Авилова // Известия ВолгГТУ. Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов». Вып. 10: межвуз. сб. науч. ст. / ВолгГТУ. – Волгоград, 2013. – № 4 (107). С. 97–99.
- 133) Пат. 2430883 РФ, МПК С01В33/44. Способ модификации монтмориллонита / Н. А. Рахимова, С. В. Кудашев; ГОУ ВПО ВолгГТУ. – 2011.
- 134) Выделение, идентификация и полифторалкоголиз олигомеров из отходов производства поликапроамида / Н. А. Рахимова, Е. Д. Молдавская, А. И. Рахимов, А. В. Мирошниченко // Изв. ВолгГТУ. Серия «Химия и технология

- элементоорганических мономеров и полимерных материалов». Вып. 8: межвуз. сб. науч. ст. / ВолгГТУ. – Волгоград, 2011. – № 2. – С. 97–99.
- 135) Фисечко, Р. В. Закономерности синтеза простых эфиров на основе полифторалкилхлорсульфитов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук.– Волгоград, 2007. – 20 с.
- 136) Пат. 2433142 РФ, МПК C08F8/32, C08C19/22, C08F4/32, B01J31/04, C07D223/10. Способ получения форполимера с концевыми аминогруппами / И. А. Новаков, Н. А. Рахимова, С. В. Кудашев; ГОУ ВПО ВолгГТУ. – 2011.
- 137) Фурин, Г. Г. Перспективы применения новых материалов на основе фторсодержащих спиртов в автомобилестроении / Г. Г. Фурин, А. А. Ильин, Л. М. Иванова, Ю. Л. Бахмутов, А. Н. Ильин // Химия в интересах устойчивого развития. – 2005. – Т. 13. №6. – С. 831–838.
- 138) Исследование структуры и свойств поверхности поли-ε-капроамида, модифицированного полифторированными спиртами в процессе трения / А. П. Краснов, Н. А. Рахимова, Я. В. Зубавичус, А. В. Наумкин, В. Б. Баженова, О. В. Афоничева, С. В. Кудашев, И. А. Новаков // Трение и смазка в машинах и механизмах. – 2011. – № 2. – С. 29–35.
- 139) Влияние полифторалкиловых эфиров олигомеров ε-аминокапроновой кислоты на трибохимические свойства поли-ε-капроамида / И. А. Новаков, А. П. Краснов, Н. А. Рахимова, В. Б. Баженова, О. В. Афоничева, В. А. Мить, А. В. Наумкин, С. А. Косенкова // Изв. ВолгГТУ. Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов». Вып. 5: межвуз. сб. науч. ст. / ВолгГТУ. – Волгоград, 2008. – № 1. – С. 125–129.
- 140) Пат. 2237690 РФ, МПК C08L77/00. Полимерная композиция для антифрикционного материала / А. П. Краснов, И. А. Рашкован, М. Е. Казаков, О. В. Афоничева, И. Л. Айзинсон, О. Б. Кулачинская; Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ООО НПЦ «УВИКОМ» (Углеродные волокна и композиты). – 2004.
- 141) Исследование структуры и свойств армянских минералов, модифицированных фторсодержащими олигомерами / А. Н. Карапетян, И. А.

- Грибова, А. П. Краснов, Ю. Н. Студнев, А. К. Погосян, К. В. Оганесян // Изв. НАН РА и ГИУА. Сер. ТН. – 2005. – Т. LVIII, № 2. – С. 243–250.
- 142) Friction of rubber containing organofluoric modifier / A. P. Krasnov, O. V. Afonicheva, Yu. N. Studnev, V. M. Andryushin, V. A. Mit, I. O. Volkov, V. K. Komornitskii–Kuznetsov, O. B. Kupriyanovich, T. I. Pashkin, V. S. Yurovksii, Y. N. Studnev // Journal of Friction and Wear. – 2000. – V. 21. N. 3. – P. 100–103.
- 143) Moore, A. L. Fluoroelastomers Handbook: The Definitive User's Guide and Databook / A. L. Moore, J. G. Drobny. – Taylor & Francis, 2006. – 359 p.
- 144) Banerjee, S. Handbook of Specialty Fluorinated Polymers / S. Banerjee. – William Andrew. – 2015. – 340 p.
- 145) Нудельман, З. Н. Фторкаучуки: основы, переработка, применение / З. Н. Нудельман. – М.: ПИФ РИАС, 2007. – 383 с.
- 146) Галил–Оглы, Ф. А. Фторкаучуки и резины на их основе / Ф. А. Галил–Оглы, А. С. Новиков, З. Н. Нудельман. – М.: Химия, 1966. – 234 с.
- 147) Новицкая, С. П. Фторэластомеры / С. П. Новицкая, З. Н. Нудельман, А. А. Донцов. – М.: Химия, 1988. – 240 с.
- 148) Синтез пероксидов на основе полифторсодержащих поликарбонильных соединений / В.В. Чапуркин, А.И. Рахимов, М.А. Ваниев, С.В. Чапуркин, С.В. Борисов // Журнал общей химии. – 2020. – Т. 90, № 7. – С. 994–998.
- 149) Chapurkin, V. V. Features of the structure formation of fluoroelastomers by fluoroperoxides / V. V. Chapurkin, V. P. Medvedev, S. V. Chapurkin // International Polymer Science and Technology. – 2016. – V. 43, N. 2. – P. 37–39.
- 150) Нистратов, А. В. Физико–химические принципы разработки рецептур и технологии композиций на основе олиготиолов, олигодиенов и олигоэфиров, используемых для получения полимерных материалов с улучшенными технико–эксплуатационными характеристиками: Автореф. дис. ... д–ра техн. наук. Волгоград, 2014. – 48 с.
- 151) Clemitson, I. R. Castable Polyurethane Elastomers / I. R. Clemitson. – CRC Press (Taylor & Francis Group), 2015. – 272 p.

- 152) Thomas, S. Polyurethane Polymers: Composites and Nanocomposites / S. Thomas, J. Datta, J. Haponiuk et al. – Elsevier. Amsterdam, Netherlands, 2017. – 634 p.
- 153) Galimberti, M. Rubber–Clay Nanocomposites. Science, Technology, and Applications / M. Galimberti. – John Wiley & Sons Limited, 2011. – 627 p.
- 154) Utracki L. A. Clay–Containing Nanocomposites V. 1, 2. – Rapra Technology Limited, UK, 2004.
- 155) Mai, Y. Polymer nanocomposites / ed. Y. Mai, Z. Yu – Cambridge: Woodhead, 2006. – 594 p.
- 156) Fabrication and characterization of fluorinated single–walled carbon nanotubes / A. V. Krestinin, Yu. M. Shul'Ga, E. I. Knerel'Man, G. I. Zvereva, M. B. Kislov, V. M. Martynenko, I. I. Korobov, G. I. Davydova, A. P. Kharitonov, O. M. Zhigalina, V. G. Zhigalina, N. A. Kiselev, M. Dubois, M. M. Brzhezinskaya, A. S. Vinogradov, A. B. Preobrazhenskii // Nanotechnologies in Russia. – 2009. – V. 4. N. 1–2. – P. 60–78.
- 157) Morgan, A. B. Flame Retardant Polymer Nanocomposites / A. B. Morgan, C. A. Wilkie. – Wiley–Interscience. New Jersey, 2007. – 451 p.
- 158) Композиционные полимерные материалы на основе полиолефинов, эластомеров и слоистых нанонаполнителей / С. И. Вольфсон, Н. А. Охотина, А. И. Нигматуллина, Р. К. Сабиров, Г. Х. Идиятуллина. – Казань: Изд–во «Фэн» Академии наук РТ, 2013. – 167 с.
- 159) New approaches to the development of hybrid nanocomposites: From structural materials to high–tech applications / V. A. Gerasin, V. V. Karbushev, G. P. Karpacheva, R. V. Talroze, Y. V. Kudryavtsev, E. M. Antipov, V. G. Kulichikhin // Russian Chemical Reviews. – 2013. – V. 82. N. 4. – P. 303–332.
- 160) Pomogailo, A.D. Hybrid polymer–inorganic nanocomposites / A. D. Pomogailo // Russian Chemical Reviews. – 2000. – V. 69. N. 1. – P. 53–80.
- 161) Полимер–силикатные нанокомпозиты: физико–химические аспекты полимеризацией in situ / С. Н. Чвалун, Л. А. Новокшонова, А. П. Коробко, П.

- Н. Бревнов // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). – 2008. – Т. LII, № 5. – С. 52–57.
- 162) Golubeva, O. Yu. Hydrothermal synthesis of magnesium silicate montmorillonite for polymer–clay nanocomposites / O. Yu. Golubeva, E. N. Korytkova, V. V. Gusarov // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2005. – V. 78. N. 1. – P. 26–32.
- 163) Hybrid nanostructures based on layered silicates and nitrogen–containing organic compounds / O. Yu. Golubeva, O. S. Domanova, V. L. Ugolkov, V. V. Gusarov // *Russian Journal of General Chemistry*. – 2007. – V. 77. N. 2. – P. 221–225.
- 164) Нанокompозитные гидрокolloидные адгезивы для биомедицинского применения / В. Г. Куличихин, С. В. Антонов, В. В. Макарова, А. В. Семаков, P. Singh // *Российские нанотехнологии*. – 2006. – Т. 1. № 1–2. – С. 170–182.
- 165) Пат. 2699109 РФ, МПК C08J5/16, C08L27/18, C08K3/22, C08K3/34. Полимерный материал триботехнического назначения на основе политетрафторэтилена, механоактивированных каолина и шпинеля магния / Э. А. С. Лаукканен, П. Н. Тарасова, С. А. Слепцова, Н. Н. Лазарева, А. А. Охлопкова, А. А. Дьяконов; Северо–Восточный федеральный университет имени М. К. Аммосова. – 2019.
- 166) Okhlopko, A. A. Influence of the structure of polytetrafluoroethylene–based nanocomposites on their tribotechnical characteristics / A. A. Okhlopko, P. N. Petrova, A. G. Parnikova // *Journal of Friction and Wear*. – 2009. – V. 30. N. 6. – P. 425–430.
- 167) Структура и свойства композитов на основе полиамида–6 и модифицированной органоглины / С. Ю. Хаширова, М. Б. Бегиева, А. Т. Цурова, М. Х. Лигидов, А. К. Микитаев // *Пластические массы*. – 2019. – №1–2. – С. 40–43.
- 168) Влияние фторсодержащего шунгита на свойства полимерных композиционных материалов / Н. А. Рахимова, В. П. Медведев, Т. А. Куриленко, В. С. Авилова, А. А. Околелова, А. И. Рахимов // *Fluorine notes: сетевой журн.* – 2015, N 4(101), URL: http://www.notes.fluorine1.ru/public/2015/4_2015/letters/rusletter3.html.

- 169) Rakhimova, N. A. Hydrophobic and organophilic properties of polyfluoroalkyl–oligo– ϵ –caproamide as a Na^+ –montmorillonite modifier / N. A. Rakhimova, S. V. Kudashev // Russian Journal of General Chemistry. – 2011. – V. 81, N. 2. – P. 369–373.
- 170) Modification of Na^+ –montmorillonite with mono– and bis(polyfluoroalkyl) phthalates / S. V. Kudashev, V. F. Zheltobryukhov, O. A. Barkovskaya, V. M. Dronova, K. R. Shevchenko // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2013. – V. 86. N. 7. – P. 1010–1015.
- 171) Исследование влияния микроколичеств 1,1,3–тригидроперфторпропанола–1 на трибологические свойства поли– ϵ –капроамида, наполненного Na^+ –монтмориллонитом и графитом / И. А. Новаков, Н. А. Рахимова, А. П. Краснов, Я. В. Зубавичус, С. В. Кудашев // Fluorine notes: сетевой журн. –2011, N 1(74), URL: http://www.notes.fluorine1.ru/public/2011/1_2011/letters/rusletter1.html.
- 172) Трибохимические и триботехнические свойства новых фторсодержащих графитовых композитов типа «гость – хозяин» / И. А. Новаков, Н. А. Рахимова, А. П. Краснов, В. Ф. Желтобрюхов, А. В. Наумкин, С. В. Кудашев // Известия ВолгГТУ. Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов». Вып. 9: межвуз. сб. науч. ст. / ВолгГТУ. – Волгоград, 2012. – № 5. – С. 183–188.
- 173) Рентгеновское фотоэлектронное исследование графита, модифицированного 1,1,3–тригидроперфторпропанолом–1, и его влияние на трибологические характеристики поли– ϵ –капроамида / И. А. Новаков, Н. А. Рахимова, А. П. Краснов, А. В. Наумкин, Я. В. Зубавичус, С. В. Кудашев // Изв. ВолгГТУ. Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов». Вып. 8: межвуз. сб. науч. ст. / ВолгГТУ. – Волгоград, 2011. – № 2. – С. 140–145.
- 174) Коршак, В. В. О природе взаимодействия в смеси графит – хлорперфтордодecilфторсульфат при механовоздействии / В. В. Коршак, А. В.

- Фокин, И. А. Грибова, А. П. Краснов, Ю. Н. Студнев // Докл. АН СССР. – 1987. – Т. 296. № 5. – С. 1157–1159.
- 175) Карапетян, А. Н. Трибологические свойства самосмазывающихся композитов на основе гетероцепных полимеров // Изв. НАН РА и ГИУА. Сер. ТН. – 2004. – Т. 57, № 1. – С. 58–62.
- 176) Исследование структуры и свойств модифицированных минералов / А. Н. Карапетян, А. К. Погосян, К. В. Оганесян, И. А. Грибова, А. П. Краснов, Ю. Н. Студнев // Вестник Полоцкого государственного университета. Серия С: фундаментальные науки. – 2007. №9. – С. 147–150.
- 177) Карапетян, А. Н. Исследование поверхностных пленок при трении композиционных самосмазывающихся материалов на основе гетероцепных полимеров / А. Н. Карапетян // Изв. НАН РА и ГИУА. Сер. ТН. – 2004. – Т. LVII, № 2. – С. 233–237.
- 178) New fluorinated montmorillonites for the preparation of UV-cured coatings / D. Gianni, R. Bongiovanni, L. Conzatti, S. Turri // Journal of Colloid and Interface Science. – 2009. – V. 336. N. 2. – P. 455–461.
- 179) Fluorine Route Synthesis of Montmorillonites Containing Mg or Zn and Characterization by XRD, Thermal Analysis, MAS NMR, and EXAFS Spectroscopy / M. Reinholdt, J. Miché-Brendlé, L. Delmotte, M.-H. Tuilier, R. le Dred, R. Cortès, A.-M. Flank // European Journal of Inorganic Chemistry. – 2001. – V. 11. – P. 2831–2841.
- 180) Synthesis and characterization of montmorillonite-type phyllosilicates in a fluoride medium / M. Reinholdt, J. Miché-Brendlé, L. Delmotte, R. Le Dred, M.-H. Tuilier // Clay Minerals. – 2005. – V. 40, Is. 2. – P. 177–190.
- 181) Fluorinated Montmorillonite Composite Resin as a Dental Pit and Fissure Sealant / K.-Y. Li, C.-C. Tsai, C.-H. Fang, Y.-L. Wang, F.-H. Lin, C.-P. Lin // Polymers. – 2019. – V. 11. N. 10 (1535). – P. 1–14.
- 182) Fluorinated Montmorillonite and 3YSZ as the Inorganic Fillers in Fluoride-Releasing and Rechargeable Dental Composition Resin / K.-Y. Li, C.-C. Tsai, T.-C.

- Lin, Y.–L. Wang, F.–H. Lin, C.–P. Lin // *Polymers*. – 2020. – V. 12. N. 1 (223). – P. 1–14.
- 183) Improvement of the barrier properties of Nafion (R) by fluoro–modified montmorillonite / J.–M. Thomassin, C. Pagnouille, D. Bizzari, G. Caldarella // *Solid State Ionics*. – 2006. – V. 177. N. 13. – P. 1137–1144.
- 184) Пат. 2194742 РФ, МПК C10M141/08. Противоизносная, антифрикционная присадка с модификатором трения, смазочный материал и способ получения модификатора трения / А. Г. Аптекман, В. И. Беклемышев, В. Ю. Болгов, И. И. Махонин; ООО «Лаборатория Триботехнологии». – 2002.
- 185) Novel microencapsulated liquid fire extinguishers with a nanomodified microcapsule shell / A. D. Vilesov, O. M. Suvorova, V. E. Yudin, N. N. Saprykina, M. S. Vilesova, R. P. Stankevich // *Polymer Science. Series B*. – 2014. – V. 56. N. 4. – P. 512–519.
- 186) Модификация натриевого монтмориллонита блок–сополимерами на основе катионных полиэлектролитов / Е. Г. Кришталь, С. Г. Кришталь, С. С. Дрябина, А. В. Навроцкий // *Известия ВолгГТУ. Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»*. Вып. 11: межвуз. сб. науч. ст. / ВолгГТУ. – Волгоград, 2013. – № 19 (122). – С. 67–71.
- 187) Навроцкий, А. В. Модификация натриевого монтмориллонита поликатионными модификаторами / А. В. Навроцкий, С. Г. Кришталь, Е. Г. Кришталь // *Изв. ВолгГТУ. Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»*. Вып. 8: межвуз. сб. науч. ст. / ВолгГТУ. – Волгоград, 2011. – № 2. – С. 109–113.
- 188) Навроцкий, А. В. Модификация натриевого монтмориллонита поли(диаллилдиметиламмония) хлоридом / А. В. Навроцкий, С. Г. Кришталь, Е. Г. Кришталь // *Известия ВолгГТУ. Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»*. Вып. 7: межвуз. сб. науч. ст. / ВолгГТУ. – Волгоград, 2010. – № 2. – С. 146–150.
- 189) Влияние вида органического модификатора монтмориллонита на физико–химические свойства нанокompозитов на основе полиамида–6, полученных

- смешением в расплаве / С. В. Чердынцева, С. И. Белоусов, С. В. Крашенинников, Т. Е. Григорьев, К. В. Демиденко, Ф. Н. Бахов, С. Н. Чвалун // Пластические массы. – 2013. – № 5. – С. 39–43.
- 190) Influence of the structure of a modifier layer on the compatibility of polymers with a modified montmorillonite / V. A. Gerasin, F. N. Bakhov, N. D. Merekalova, Yu. M. Korolev, T. L. Zubova, E. M. Antipov // Journal of Engineering Physics and Thermophysics. – 2005. – V. 78. N. 5. – P. 871–877.
- 191) Получение полимер–алюмосиликатных нанокомпозитов с низкомолекулярными и олигомерными модификаторами методом одностадийного смешения в расплаве / В. А. Герасин, М. А. Гусева, П. Д. Комаров, В. В. Куренков, М. Е. Миняев, И. Э. Нифантьев // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2020. – Т. 62, №. 6. – С. 420–429.
- 192) Пат. 2704190 РФ, МПК C01B33/44, B82B3/00. Способ получения органомодифицированного монтмориллонита (ММТ) / Д. К. Поляков, Ю. И. Кирюхин, В. И. Гомзяк, С. Н. Чвалун, П. В. Дмитриков, Н. Г. Седуш; Федеральное государственное бюджетное учреждение «Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт». – 2019.
- 193) Sláviková, B. Water in Montmorillonites / B. Sláviková, M. Iskrová, V. Majerník, O. Šauša, J. Krištiak, K. Jesenák // Materials Science Forum. – 2010. – V. 666. – P. 119–122.
- 194) Effect of 1,1,5-trihydroperfluoropentanol and formulations based on it on the structure of oriented polycapramide fibers / I. A. Novakov, N. A. Rakhimova, Ya. V. Zubavichus, A. P. Krasnov // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2009. – V. 82, N. 1. – P. 157–161.
- 195) The effect of the chemical structure of polyfluorinated alcohols on the tribological properties of poly- ϵ -caproamide / A. P. Krasnov, N. A. Storozhakova, V. B. Bazhenova, O. V. Afonicheva, A.V. Naumkin, Ya. V. Zubavichus, I. A. Rashkovan, M. E. Kazakov, I. A. Novakov // Journal of Friction and Wear. – 2008. – V. 29. N. 1. – P. 39–44.

- 196) Low–Angle X–Ray Diffraction Studies of the Swelling of Montmorillonite and Vermiculite / K. Norrish, J. A. Rausell–Colom // *Clays and Clay Minerals*. – 1961. – V. 10. – P. 123–149.
- 197) Moore, D. M. X–Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals Duane M. Moore / D. M. Moore, R. C. Reynolds. – Oxford University Press Inc. New York, United States, 1997. – 400 p.
- 198) Transformation of Structure and Adsorption Properties of Montmorillonite under Thermochemical Treatment / V. V. Krupskaya, S. V. Zakusin, O. V. Dorzhieva, M. S. Chernov, Y. V. Bychkova, E. A. Tyupina // *Geochemistry International*. – 2019. – V. 57. N. 3. – P. 314–330.
- 199) Рентгеновские методы изучения и структура глинистых минералов / Под ред. Г. Брауна; Пер. с англ. В. А. Дрица [и др.]; Под ред. и с предисл. В. А. Франк–Каменецкого. – М.: Мир, 1965. – 599 с.
- 200) Physicochemical features of natural clays / L. G. Gilinskaya, T. N. Grigor'eva, L. I. Razvorotneva, L. B. Trofimova // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. – 2005. – V. 50. N. 4. – P. 625–633.
- 201) Vaia, R. A. Interlayer structure and molecular environment of alkylammonium layered silicates / R. A. Vaia, R. K. Teukolsky, E. P. Giannelis // *Chem. Mater.* – 1994. – N. 6. – P. 1017–1022.
- 202) Vaia, R. A. Lattice of polymer melt intercalation in organically–modified layered silicates / R. A. Vaia, E. P. Giannelis // *Macromolecules*. – 1997. – V. 30. – P. 7990–7999.
- 203) Mazo, M. A. Molecular dynamics simulation of thermo–mechanical properties of montmorillonite crystal / M. A. Mazo, L. I. Manevich, N. K. Balabaev // *Nanotechnologies in Russia*. – 2009. – V. 4. N. 9–10. – P. 676–699.
- 204) Study on ionic liquid modified montmorillonite and molecular dynamics simulation / Fei Xiao, Bing–qi Yan, Xing–yun Zou, Xiao–qiang Cao, ... Qing–jian Zhang // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2020. – V. 587. Article 124311.

- 205) Литинский, А. О. Изучение методами квантовой химии реакции низших алифатических спиртов с сероводородом на поверхности алюмосиликатов / А. О. Литинский, А. В. Кухнин // Изв. ВолгГТУ. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов: Межвуз. сб. науч. тр. 2004. №2. – С.61–67.
- 206) Ginnard, C. R.X-ray photoelectron spectroscopy of fluoropolymers / C. R. Ginnard, W. M. Riggs // Analytical Chemistry. – 1972. – V. 44. N. 7. – P. 1310–1312.
- 207) Тарасевич, Ю. И. Исследование адсорбции *n*-пропилового спирта на монтмориллоните методом инфракрасной спектроскопии / Ю. И. Тарасевич, Н. М. Радул, Ф. Д. Овчаренко // Коллоидный журнал. – 1968. – Т.30. №1. – С. 137–143.
- 208) Gates, W. Infrared and Raman Spectroscopies of Clay Minerals (V. 8, 1st Edition) / W. Gates, J. T. Kloprogge, J. Madejova, F. Bergaya. – Elsevier, 2017. – 620 p.
- 209) Толстенко, Д. П. Взаимодействие фенольных веществ с бентонитом / Д. П. Толстенко, О. В. Вяткина // Ученые записки Таврического национального университета им. В. И. Вернадского. Серия «Биология, химия». – 2007. – Т. 20 (59), № 4. – С. 158–166.
- 210) Рахимова, Н. А. Гидрофобизация бентонита полифторированными спиртами / Н. А. Рахимова, С. В. Кудашев // Известия ВолгГТУ. Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов». Вып. 7: межвуз. сб. науч. ст. / ВолгГТУ. – Волгоград, 2010. – №2. – С. 49–53.
- 211) Effect of polyfluorinated organophilic calcites on properties of polyurethanes prepared from oligomer formulations / I. A. Novakov, N. A. Rakhimova, A.V. Nistratov, S. V. Kudashev, S. Yu. Gugina // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2011. – V. 84. N. 6. – P. 1018–1025.
- 212) Морару, В. Н. Адсорбция катионных поверхностно-активных веществ на монтмориллоните из водных растворов / В. Н. Морару, С. А. Маркова, Ф. Д. Овчаренко // Украинский химический журнал. – 1981. – Т. 47. №10. – С. 1058.

- 213) William–Daryn, S. The Intercalation of a Vermiculite by Cationic Surfactants and its Subsequents Swelling with Organic Solvents / S. William–Daryn, R. K. Thomas // *Journal of the Colloid and Interface Science*. – 2002. – V. 255. – P. 303.
- 214) Dharaiya, D. Thermal decomposition of alkyl ammonium ions and its effects on surface polarity of organically treated nanoclay / D. Dharaiya, S. C. Jana // *Polymer*. – 2005. – V. 46. –P. 10139.
- 215) Gonsalves, K. E. Inorganic nanostructured materials / K. E. Gonsalves, X. Chen // *Nanostructured materials*. – 1996. – V. 5. – P. 3256–3262.
- 216) Тарасевич, Ю. И. Адсорбция на глинистых минералах / Ю. И Тарасевич, Ф. Д Овчаренко. – Киев.: Наукова думка, 1975. – 351с.
- 217) Курочкина, Г. Н. Наноморфология поверхности монтмориллонита, модифицированного полиакриловой кислотой / Г. Н. Курочкина, Д. Л. Пинский // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. – 2016. – Т. 52, №3. – С. 309–314.
- 218) Barr, T. L. X–ray photoelectron spectroscopic studies of kaolinite and montmorillonite / T. L. Barr [et al.] // *Vacuum*. – 1995. –V. 46, Is. 12. – P. 1391–1395.
- 219) Seyama, H. X–ray Photoelectron Spectroscopic Study of the Effect of Heating on Montmorillonite Containing Sodium and Potassium Cations / H. Seyama M. Soma // *Clays and Clay Minerals*. – 1986. – V. 34, N 6. – P. 672–676.
- 220) Schampera, B. Surface structure of organoclays as examined by X–ray photoelectron spectroscopy and molecular dynamics simulations / B. Schampera [et al.] // *Clay Minerals*. – 2015. – V. 50(3). – P. 353–367.
- 221) Elmi, C. Surface Crystal Chemistry of Phyllosilicates Using X–Ray Photoelectron Spectroscopy: A Review / C. Elmi [et al.] // *Clays and Clay Minerals*. – 2016. – V. 64, N 5. – P. 537–551.
- 222) Kloprogge, T. Baseline Studies of The Clay Minerals Society Source Clays by X–ray photoelectron spectroscopy / T. Kloprogge, B. J. Wood // *Clay Science*. – 2018. – V. 22. – P. 85–94.

- 223) Термоокислительная деструкция полимерного композиционного материала на основе политетрафторэтилена и оксифторидного стекла / О. Ж. Аюрова, Н. М. Кожевникова, Д. М. Могнонов, О. В. Ильина, М. С. Дашицыренова, В. Н. Корнопольцев // Журнал прикладной химии. – 2020. – Т. 93, №7. – С. 958–962.
- 224) Глебова, Н. В. Термическая деструкция NAFION в присутствии наноструктурированных материалов: терморасширенного графита, углеродной сажи, платины / Н. В. Глебова, А. А. Нечитайлов, А. О. Краснова // Журнал прикладной химии. – 2020. – Т. 93, №7. – С. 996–1004.
- 225) Liu, S.–E. New findings on thermal degradation properties of fluoropolymers. Combined kinetic analysis for a completely overlapped reaction / S.–E. Liu // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2017. – V. 128. – P. 675–685.
- 226) Горох, А. П. Об износостойкости термопластичных полиуретанов / А. П. Горох, А. Н. Трофимович, Ю. М. Завьялов // Трение и износ.–1980.–Т. I, № 5.–С. 908–910.
- 227) Горох, А. П. Влияние температурных воздействий на трение и износ композиционных полиуретанов / А. П. Горох, А. Н. Трофимович // Трение и износ.–1982.–Т. 3, № 5.–С. 889–896.
- 228) Горох, А. П. Исследование трения и износа композиций на основе термопластичных полиуретанов / А. П. Горох, А. Н. Трофимович // Трение и износ.–1982.–Т. III, № 3.–С. 501–507.
- 229) Пат. РФ 2378297 МПК C08J5/16, опубл. 10.01.2010. Гинзбург Б. М., Возняковский А. П., Евлашенко С. И., Точильников Д. Г. Антифрикционный полимерный материал.
- 230) Ray, S. S. Clay–Containing Polymer Nanocomposites: From Fundamentals to Real Applications / S. S. Ray. – Elsevier, 2013. – 416 p.
- 231) Hussain, C. Handbook of Polymer Nanocomposites for Industrial Applications / C. Hussain. – Elsevier, 2020. – 800 p.
- 232) Karak, N. Nanomaterials and Polymer Nanocomposites. Raw Materials to Applications / N. Karak. – Elsevier, 2018. – 432 p.

- 233) The Effect of layered silicates on the formation of a secondary structure on the friction surface of PTFE-based composites (В книге: Fluoropolymers: research, production problems, new areas of application. Collection of thesis of international conference) / S. A. Sleptsova, S. Laukkanen, Yu. V. Kapitonova, A. A. Okhlopkova, P. N. Tarasova, L. A. Grigorieva. – 2020. – P. 43–45.
- 234) Polymer Nanocomposites Based on Polytetrafluoroethylene for the tribotechnical application (В книге: Fluoropolymers: research, production problems, new areas of application. Collection of thesis of international conference) / A. A. Okhlopkova, T. S. Struchkova, A. P. Vasilev, S. A. Sleptsova. – 2020. – P. 64–66.
- 235) Effect of Chemical Structures of Heat-Resistant Tribostable Thermoplastics on Their Tribological Properties: Establishing a General Relationship / A. P. Krasnov, V. V. Shaposhnikova, S. N. Salazkin, A. A. Askadskii, M. V. Goroshkov, A. V. Naumkin // INEOS OPEN. – 2019, Vol. 2 (3). – P. 68–77.
- 236) Krasnov, A. P. Tribochemical Activity in Polymers / A. P. Krasnov, V. A. Solov'eva, M. O. Panova // INEOS OPEN. – 2019, Vol. 2 (1). – P. 1–8.
- 237) Пат. 2230077 РФ, МПК С 08 J 7/12, 7/14, С 08 L 21/00. Способ модификации резин / И. С. Пятов, В. Г. Назаров. – 2004.
- 238) Трение резин, содержащих фторорганический модификатор / А. П. Краснов, О. В. Афоничева, Ю. Н. Студнев, В. М. Андрюшкин, В. А. Мить, И. О. Волков, В. К. Коморницкий–Кузнецов, О. Б. Куприянович, Т. И. Пасхина, В. С. Юровский // Трение и износ.– 2000.– Т. 21, №3.– С.333–336.
- 239) Пичхидзе, С. Я. Новые составы и технологии фтористых резин ответственных автокомпонентов: Автореф. дис. ... д-ра техн. наук. – Саратов, 2012. – 40 с.
- 240) Современные эластичные спортивные покрытия, отвечающие требованиям IAAF по амортизационным свойствам / И. А. Новаков, М. А. Ваниев, Г. В. Медведев, Ю. В. Соловьева, Вик. П. Медведев // Известия ВолгГТУ. Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. – Волгоград, 2017. – № 11 (206). – С. 7–18.

- 241) Динамические и низкотемпературные свойства полиуретановых спортивных покрытий / Г. В. Медведев, М. А. Ваниев, Н. В. Сидоренко, Ю. В. Соловьева, Д. О. Гусев, И. А. Новаков // Известия ВолгГТУ. Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. – Волгоград, 2016. – № 12 (191). – С. 156–160.
- 242) Медведев, Г. В. Полиуретановые материалы для спортивных покрытий с улучшенными динамическими и низкотемпературными свойствами на основе олигодиендиолов и простых олигоэфирполиолов: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Волгоград, 2017. – 24 с.
- 243) Влияние состава отверждающей системы на свойства полиэфируретанов для наливных покрытий / Д. В. Медведев, Вик. П. Медведев, А. М. Огрель, В. В. Лукьяничев, В. А. Лукасик // Пластические массы. – 2005. – №11. – С. 7–8.
- 244) Пат.2211850 РФ, МПК 7 С 09 D 109/00 Композиция для покрытий / А. М. Огрель, В. В. Лукьяничев, Ю. В. Соловьева; ВолгГТУ. – 2003.
- 245) Пат. 2024564 РФ, МПК 5 С 09 D 115/00 Композиция для покрытия спортивных площадок / В. В. Лукьяничев, В. П. Медведев, А. М. Огрель, С. С. Аль–Диаббат, О. И. Тужиков; ВолгПИ. – 1994.
- 246) Влияние антиоксидантов на стойкость к старению литевых резин на основе олигодиена СКДП–Н / В. В. Лукьяничев, В. П. Медведев, А. М. Огрель, С. С. Алифантьева // Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов: Сб. науч. тр. / ВолгГТУ. – Волгоград, 1993. – С. 59–64.
- 247) А.с. 1919277 РФ, МПК 5 С 09 D 115/00. Композиция для покрытия спортивных площадок / В. В. Лукьяничев, В. П. Медведев; ВолгПИ. – 1993.
- 248) А.с. 1919278 РФ, МПК 5 С 09 D 115/00. Композиция для покрытия спортивных площадок / В. В. Лукьяничев, В. П. Медведев, А. М. Огрель; ВолгПИ. – 1993.
- 249) А.с. 1775447 СССР, МПК 5 С 09 D 109/00. Полимерная композиция для беговых дорожек и спортивных площадок / В. В. Лукьяничев, В. П. Медведев, А. М. Огрель, П. В. Яковлев, В. А. Навроцкий, А. Б. Кочнов; ВолгПИ. – 1992.

- 250) А. с. 1742297 СССР, МПК С 09 D 109/00. Полимерная композиция для покрытия беговых дорожек и спортивных площадок / В. П. Медведев, А. М. Огрель, В. В. Лукьяничев, Ю. Л. Зотов, Н. Б. Еремина, Б. И. Но; ВолгПИ. – 1992.
- 251) Огрель, А. М. Эластомерные покрытия спортивного назначения и критерии оценки их свойств / А. М. Огрель, В. П. Медведев, Вик. П. Медведев // Каучук и резина. – 1991. – 3. – С. 22–26.
- 252) Медведев, В. П. Некоторые особенности взаимодействия опорно–двигательного аппарата человека с упругопластичным основанием / В. П. Медведев, А. М. Огрель // Механика композитных материалов. – 1990. – № 1. – С. 132–138.
- 253) Влияние некоторых рецептурных факторов на динамические свойства эластомеров из литевых олигомерных композиций / В. П. Медведев, А. М. Огрель, Вик. П. Медведев, Л. Е. Тесленок // Каучук и резина. – 1988. – № 12. – С. 16–19.
- 254) Полиуретановые эластомеры на основе олигобутадиендиола Krasol LBH–3000 и олигодиендиизоцианата / В. П. Медведев, М. А. Ваниев, С. А. Сакибаева, А. Е. Белобородова // Каучук и резина. – 2016. – № 2. – С. 50–53.
- 255) Operating Characteristics of Diene–UrethaneElastomers on the base of NISSO G 3000 Oligodienediol / V. P. Medvedev, M. A. Vaniev, S. A. Sakibayeva, A.Y. Kovaleva // Oriental Journal of Chemistry. – 2016. – Vol. 32, No. 5. – P. 2363–2370.
- 256) Коварская, Б. М. Термическая стабильность гетероцепных полимеров / Б. М. Коварская, А. Б. Блюменфельд, И. И. Левантовская. – Москва: Химия, 1977. – 263 с.
- 257) Jabarin, S. A. Thermal stability of polyethylene terephthalate // S. A. Jabarin, E. A. Lofgren // Polymer Engineering & Science. – 1984. – V. 24, Is. 13. – P. 1056–1063.
- 258) Das, P. Thermal degradation study of waste polyethylene terephthalate (PET) under inert and oxidative environments / P. Das, P. Tiwari // Thermochemica Acta. – 2019. – V. 679 (September, 178340). – P. 1–8.

- 259) Sang, T. Polyethylene terephthalate degradation under natural and accelerated weathering conditions / T. Sang [et al.] // *European Polymer Journal*. – 2020. – V. 136, N 5 (August, 109873). – Режим доступа: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0014305720315883>.
- 260) Chamas, A. Degradation Rates of Plastics in the Environment / A. Chamas [et al.] // *ACS Sustainable Chem. Eng.* – 2020. – V. 8. – P. 3494–3511.
- 261) Villain, F. Thermal degradation of poly(ethylene terephthalate) and the estimation of volatile degradation products / F. Villain, J. Coudane, M. Vert // *Polymer Degradation and Stability*. – 1994. – V. 43, Is. 3. – P. 431–440.
- 262) Jenekhe, S. A. Kinetics of the thermal degradation of polyethylene terephthalate / S. A. Jenekhe, J. W. Lin, B. Sun // *Thermochimica Acta*. – 1983. – V. 61, Is. 3. – P. 287–299.
- 263) Davisa, R. D. Processing degradation of polyamide 6/montmorillonite clay nanocomposites and clay organic modifier / R. D. Davisa, J. W. Gilmana, D. L. VanderHart // *Polymer Degradation and Stability*. – 2003. – V. 79. – P. 111–121.
- 264) Pramoda, K. P. Thermal degradation behavior of polyamide 6/clay nanocomposites / K. P. Pramoda [et al.] // *Polymer Degradation and Stability*. – 2003. – V. 81, Is. 1. – P. 47–56.
- 265) Araujo, E. M. Polyamide 6 Nanocomposites with Inorganic Particles Modified with Three Quaternary Ammonium Salts / E. M. Araujo // *Materials (Basel)*. – 2011. – V. 4(11). – P. 1956–1966.
- 266) Термо-, жаростойкие и негорючие волокна / Под ред. А. А. Конкина. – М.: Химия, 1978. – 424 с.
- 267) Gunatillake, P. A. Biodegradable polyurethanes: Design, synthesis, properties and potential applications / P. A. Gunatillake, R. Adhikari. – *Biodegradable Polymers: Processing, Degradation and Applications*. Nova Science Publishers, 2011. – P. 431–470.
- 268) Guelcher, S. A. Biodegradable polyurethanes: synthesis and applications in regenerative medicine / S. A. Guelcher // *Tissue Engineering, Part B: Reviews*. – 2008. – V. 14, N 1. – P. 3–17.

- 269) Interface Characterization of Epoxy Resin Nanocomposites: A Molecular Dynamics Approach / C. S. Ezquerro, M. Lasपालas, A. Chiminelli, F. Serrano, C. Valero // *Fibers*. – 2018. – V. 6, № 3. – P. 54.
- 270) Иржак, В. И. Межфазный слой в полимерных наноккомпозитах / В. И. Иржак // *Высокомолекулярные соединения. Серия. С.* – 2020. – Т. 62, №1. – С. 55–65.
- 271) Козлов, Г. В. Структура и свойства дисперсно–наполненных полимерных композитов. Фрактальный анализ / Г. В. Козлов, Ю. Г. Яновский, Ю. Н. Карнет. – М.: Альянстрасатом, 2008. – 363 с.
- 272) Сторожакова, Н. А. Закономерности модификации поли–ε–капроамида полифторированными соединениями, особенности свойств и применение // *Дис. ... д–ра хим. наук.* – Волгоград, 2007. – 327 с.
- 273) Пат. 2307855 РФ, МПК C09D 177/00, C10M 161/00. Композиционный материал для триботехнических покрытий / В. А. Струк, В. И. Кравченко, Г. А. Костюкович, С. В. Авдейчик, Л. С. Белый, Е. В. Овчинников, В. А. Лиопо; ВолгГТУ. – 2007.
- 274) Коршак, В. В. Трибохимические превращения поликапроамида / В. В. Коршак, И. А. Грибова, А. П. Краснов, И. К. Таратута, М. Г. Чудинов, Б. Н. Кузнецов, Ю. С. Некрасов, С. Ш. Трохова, В. В. Анохин // *Высокомолекулярные соединения.* – 1987. – № 8 (Том (А), XXIX). – С. 1699–1704.
- 275) Карапетян, А. Н. Исследование трибохимических процессов при трении алифатических полиамидов / А. Н. Карапетян // *Изв. НАНРА и ГИУА. Сер. ТН.* – 2004. – Т. LVII, №3. – С. 406–413.
- 276) Czech–Polak, J. Effect of environmentally–friendly flame retardants on resistance to flame and mechanical properties of rigid polyurethane foams / J. Czech–Polak et al. // *Polimery*. – 2016. – V. 61. N. 2. – P. 113–116.
- 277) Shang–Hao, L. Preparation and Flame Retardance of Polyurethane Composites Containing Microencapsulated Melamine Polyphosphate / L. Shang–Hao et al. // *Polymers*. – 2017. – V. 9(9). – P. 407.

- 278) Jing, J. Flame Retardant Properties of Polyurethane/Expandable Graphite Composites / J. Jing et al. // *Procedia Engineering*. – 2014. – V. 71. – P. 304–309.
- 279) Медведев, Д. В. Разработка полиуретановых материалов с повышенной атмосферостойкостью и пониженной горючестью // Дис. ... канд. техн. наук. – Волгоград, 2015. – 172 с.
- 280) Цурова, А. Т. Влияние химического строения органоимодификатора монтмориллонита на физико–химические свойства полиамид–6/слоистосиликатных нанокомпозитов // Дис. ... канд. хим. наук. Нальчик, 2014. – 119 с.
- 281) He, W. Enhancement of flame retardancy and mechanical properties of polyamide 6 by incorporating an aluminum salt of diisobutylphosphinic combined with organoclay / W. He et al. // *Polymer Degradation and Stability*. – 2017. – V. 144. – P. 442–453.
- 282) Brooks, D. W. PET Packaging Technology / D. W. Brooks, G. A. Giles. – Wiley (CRC Press). – 2002. – 389 p.
- 283) Cui, Y. Gas barrier properties of polymer/clay nanocomposites / Y. Cui et al. // *RSC Advances*. – 2015. – Is. 5 (78). – P. 63669–63690.
- 284) Mittal, V. Barrier Properties of Polymer Clay Nanocomposites / Mittal V. (Ed.). – Nova, 2010. – 282 p.
- 285) Резникова, О. А. Разработка новых материалов на основе тиоуретановых эластомеров и исследование их свойств // Дис. ...канд. тех. наук, Волгоград, 2010. – 160 с.
- 286) Fermeglia, M. Computer simulation of nylon–6/organoclay nanocomposites: prediction of the binding energy / M. Fermeglia, M. Ferrone, S. Priol // *Fluid Phase Equilibria*. – 2003. V. 212. – P. 315–329.
- 287) Tanaka, G. Predicting the binding energy for nylon 6,6/clay nanocomposites by molecular modeling / G. Tanaka, L. A. Goettler // *Polymer*. – 2002. – V. 43. – P. 541.

- 288) Торопцева, А. М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений / А. М. Торопцева, К. В. Белгородская, В. М. Бондаренко. – Л.: Химия, 1972. – 416 с.
- 289) Григорьев, А. П. Лабораторный практикум по технологии пластических масс / А. П. Григорьев, О. Я. Федотова. – М.: Высшая школа, 1986. – 495 с.
- 290) Браун, Д. Практическое руководство по синтезу и исследованию свойств полимеров / Д. Браун, Г. Шердрон, В. Керн // Под ред. В. П. Зубова. – М.: Химия, 1976. – 256 с.
- 291) Серенсон, У. Р. Препаративные методы химии полимеров: Пер. с англ. / У. Р. Серенсон, Т. Д. Кемпбел; Под ред. С. Р. Рафикова. – М.: Изд-во иностр. лит., 1963. – 399 с.
- 292) Практикум по высокомолекулярным соединениям // Под ред. В. А. Кабанова. – М.: Химия, 1985. – 224 с.
- 293) Аверко-Антонович, И. Ю. Методы исследования структуры и свойств полимеров / И. Ю. Аверко–Антонович, Р. Т. Бикмуллин. – Казань: КНИТУ, 2002. – 604 с.
- 294) «ТОМ–3000» – автоматизированный испытательный комплекс для определения озоностойкости резин / О.О. Тужиков, О.В. Ольшанский, С.В. Медников, Р. Байерляен, Х. Байерляен // Каучук и резина. – 2009. – № 2. – С. 35–38.
- 295) Метод «ТОМ» – особенности применения экспресс–метода при оценке озоностойкости и физико–механических свойств вулканизатов = The «ТОМ» Method – features of Application of the express Method for evaluating ozon Resistance and physical and mechanical Properties of vulcanizates / О. О. Тужиков, С. В. Медников, Е. С. Бочкарев, Д. С. Востриков, Б. А. Буравов // Каучук и Резина – 2019: традиции и новации : материалы IX всерос. конф. с междунар. участием (г. Москва, ЦВК «Экспоцентр», 24–25 апреля 2019 г.) / Мин–во промышленности и торговли РФ, Ассоциация предприятий–разработчиков и производителей эластомерных материалов и изделий (Ассоциация «Эластомеры»), НИИ эластомерных материалов и изделий, ФГУП «Ордена

- Ленина и ордена Трудового Красного Знамени НИИ синтетического каучука им. акад. С. В. Лебедева», МИРЭА – Российский технологический ун–т. – Москва, 2019. – С. 48 (рус.); С. 128 (англ.).
- 296) Оценка активности стабилизатора эластомерных композиций методом «ТОМ» / О. О. Тужиков, Е. С. Бочкарев, Б. А. Буравов, Н. В. Сычев, С. В. Медников // Известия ВолгГТУ. Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. – Волгоград, 2018. – № 4 (214) Апрель. – С. 109–113.
- 297) Модифицирующее влияние полифторированного спирта на структурно–морфологические характеристики и озоностойкость полидиенуретана / С. В. Кудашев, В. П. Медведев, О. О. Тужиков, В. Н. Арисова, А. И. Богданов, Е. С. Бочкарев, Т. И. Даниленко, В. Ф. Желтобрюхов // Клеи. Герметики. Технологии. – 2017. – № 11. – С. 21–24.
- 298) Кудашев, С. В. Исследование озонного старения фторсодержащих полидиенуретановых эластомеров / С. В. Кудашев, В. П. Медведев, О. О. Тужиков // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2019. – Т. 55, № 2. – С. 215–218.
- 299) Эмануэль, Н. М. Курс химической кинетики / Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре. – М.: Высшая школа, 1984. – 463 с.
- 300) Владимирова, М. П. Исследование эффективности катализаторов этерификации терефталевой кислоты этиленгликолем и ингибиторов образования диэтиленгликоля / М. П. Владимирова, В. А. Малых, А. С. Чеголя // Химические волокна. – 1973, №5. – С. 20–22.
- 301) Капусткин, В. К. Анализ спектров ядерного магнитного резонанса поликристаллических гидратов / В. К. Капусткин, Р. Н. Плетнев, В. П. Иванов. – Свердловск: УНЦ АН СССР, 1985. – 125 с.
- 302) Медведев, В. П. Современные спортивные покрытия на основе полидиенуретанов / В. П. Медведев, Д. В. Медведев, А. В. Нистратов, В. А. Лукасик // Пластические массы. – 2010, №3. – С. 3–6.

- 303) Gluff, F. S. A new method for measuring the degree of crosslinking in elastomers / F. S. Gluff, M. K. Gladding, R. Parisor // *J. Polim. Sci.* – 1960. – V.45. – P. 341–345.
- 304) Кудрявцев, Г. И. Полиамидные волокна / Г. И. Кудрявцев, М. П. Носов, А. В. Волохина. – М.: Химия, 1976. – 264 с.
- 305) Коршак, В.В. Синтетические гетероцепные полиамиды / В. В. Коршак и Т.М. Фрунзе. – М.: Изд-во АН СССР, 1962. – 523 с.
- 306) Polyesters and Polyamides / B. L. Deopura, R. Alagirusamy, M. Joshi, B. Gupta. – Woodhead Publishing, 2008. – 632 p.
- 307) Петухов, Б. В. Полиэфирные волокна / Б. В. Петухов. – М.: Химия, 1976. – 272 с.
- 308) Липатов, Ю. С. Структура и свойства полиуретанов / Ю. С. Липатов, Ю. Ю. Керча, Л. М. Сергеева. – Киев: Наукова Думка, 1970. – 288 с.
- 309) Гойхман, А. Ш. Исследование полиморфизма поликапроамида / А. Ш. Гойхман, Т. П. Танцюра // *Высокомолекулярные соединения.* – 1968. – Т.А(X), №7. – С.724–729.
- 310) Гойхман, А. Ш. Исследование теплового расширения кристаллической решетки γ -формы поликапроамида / А. Ш. Гойхман, Г. А. Осокин, А. А. Конкин // *Высокомолекулярные соединения.* – 1968. – Т.А(X), №4. – С.1642–1648.
- 311) Исследование структуры поликапроамида, осажденного из раствора в виде йодного комплекса / Г. А. Осокин, В. Г. Олейник, А. Ш. Гойхман, А. А. Конкин // *Высокомолекулярные соединения.* – 1968. – Т. Б(X), №11. – С.821–824.
- 312) Полиморфизм и структурные превращения при отжиге поликапроамида / А. Ш. Гойхман, В. И. Кириченко, С. С. Демченко, Н. П. Мацибора, В. П. Привалко // *Высокомолекулярные соединения.* – 1968. – Т. А(XXIV), №1. – С.43–50.
- 313) An investigation on non-isothermal crystallization behavior and morphology of polyamide 6/ poly(ethyleneco-1-butene)-graft-maleic anhydride/organoclay / S.

- Gomari [et al.]. // *Nanocomposites, Polyolefins Journal*. – 2015. – Vol. 2, No 2. – P. 99–108.
- 314) Fornes, T. D. Crystallization behavior of nylon 6 nanocomposites / T. D. Fornes, D. R. Paul // *Polymer*. – 2013. – Vol. 44. – P. 3945–3961.
- 315) Characterisation of Polyamide (PA)12 Nanocomposites with Montmorillonite (MMT) Filler Clay Used for the Incremental Forming of Sheets / A. Boric [et al.]. // *Polymers*. – 2019. – V. 11 (1248). – P. 1–20.
- 316) Holmes, D. R. The Crystal Structure of Polycaproamide – Nylon–6 / D. R. Holmes, C. W. Bunn, D. J. Smith // *J. Polym. Sci.* – 1955. – V. 17, Is. 83. – P. 159–177.
- 317) Loo, L. S. Insights into Structure and Mechanical Behavior of α and γ Crystal Forms of Nylon–6 at Low Strain by Infrared Studies / L. S. Loo, K. K. Gleason // *Macromolecules*. – 2003. – V. 36, Is. 16. – P. 6114–6126.
- 318) New Insights into the Brill Transition in Polyamide 11 and Polyamide 6 / J. Pepin, V. Miri, J.–M. Lefebvre // *Macromolecules*. – 2016. – V. 49, Is. 2. – P. 564–573.
- 319) Пат. 2711458 Российская Федерация, МПК C08L75/04, C08K9/04, C01B33/44, C09C3/04, C09C3/08, B82B3/00 Эксфолированный полиуретановый нанокомпозит с полифторалкильными группами / С.В. Кудашев, Ю.С. Кусик, Т.И. Даниленко, В.Ф. Желтобрюхов; ФГБОУ ВО ВолГТУ. – 2020.
- 320) Mindivan, F. Effect of crystalline form (γ) of Polyamide 6 / Graphene Nanoplatelets (PA6/GN) nanocomposites on its structural and thermal properties / F. Mindivan // *Machines. Technologies. Materials*. – 2016. – V. 10, Is. 11. – P. 56–59.
- 321) Адериха, В. Н. Влияние температурного режима экструзионного компаундирования на структуру и механические свойства композита полиамида 6 и терморасширенного графита / В. Н. Адериха, А. П. Краснов, В. А. Шаповалов // *Полимерные материалы и технологии*. – 2016. – Т. 2, №1. – С. 54–60.

- 322) Lincoln, D. M. Isothermal crystallization of nylon6/montmorillonite nanocomposites / D. M. Lincoln, R. A. Vaia, R. Krishnamoorti // *Macromolecules*. – 2004. – Vol. 37. – P. 4554–4561.
- 323) Tabuani, D. Nylon–6 nanocomposites, study of the influence of the nanofiller nature on morphology and material properties / D. Tabuani, S. Ceccia, G. Camino // *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* – 2009. – Vol. 47. – P. 1935–1948.
- 324) Ray, S.S. Polymer–layered silicate nanocomposite: a review from preparation to processing / S. S. Ray, M. Okamoto // *Prog. Polym. Sci.* – 2003. – Vol. 28. – P. 1539–1641.
- 325) Liu, T. X. Morphology, thermal and mechanical behavior of polyamide 6/layered–silicate nanocomposites / T. X. Liu, Z. H. Liu, K. X. Ma, L. Shen, K. Y. Zeng, C. B. He // *Comp. Sci. Techn.* – 2013. – Vol. 63. – P. 331–337.
- 326) Gupta, B. Polyamide–6/Clay Nanocomposites: A Critical Review / B. Gupta // *Polymers and Polymer Composites*. – 2006. – V. 14, N1. – P. 13–38.
- 327) Sliding wear performance of polyamide 6–clay nanocomposites in water / G. Srinath, R. Gnanamoorthy // *Composites Science and Technology*. – 2007. – V. 67, Is. 3–4. – P. 399–405.
- 328) Синтез и свойства композитов поликапроамида и многостенных углеродных нанотрубок / Я. С. Выгодский, Т. В. Волкова, О. Н. Забегаева, З. Ю. Чистякова, В. А. Шандицев, М. И. Бузин, Я. В. Зубавичус, О. В. Сеницына, Г. Г. Никифорова, А. П. Краснов, И. А. Гарбузова, Е. М. Белавцева // *Высокомолекулярные соединения*. – 2009. Серия С. – Т. 51, №7. – С.1319–1330.
- 329) Слоним, И. Я. Ядерный магнитный резонанс в полимерах / И. Я. Слоним, А. Н. Любимов. – Москва: Химия, 1966. – 339 с.
- 330) Бузник, В. М. Применение ядерного магнитного резонанса для задач авиационного материаловедения / В. М. Бузник, О. В. Фалалеев // *Авиационные материалы и технологии*. – 2014. №S1. – С. 5–16.
- 331) *Solid State NMR of Polymers* // L. J. Mathias (Ed.). – Springer, 2013. – 408 p.
- 332) Spiess, H. W. NMR Methods for Solid Polymers / H. W. Spiess // *Annual Review of Materials Research*. – 2003. – V. 21, Is. 1. P. 131–158

- 333) Bergmann, K. Study of Molecular Motions of Polyethylene by Line–Shape Analysis of Broad–Line Proton NMR spectra / K. Bergmann // *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*. –1978. – V.16. – P. 1611–1634.
- 334) Jelsovská, K. Proton magnetic resonance study of drawn polyamide–6 fibres / K. Jelsovská // *Acta Electrotechnica et Informatica*. – 2002. V. 2, N 3. – URL: <http://www.aei.tuke.sk/papers/2002/3/JELSOVSKA.pdf>.
- 335) Уо, Д. О вычислении барьеров заторможенного вращения в твердых телах / Д. Уо, Э. И. Федин // *Физика твердого тела*. – 1962. – Т. 4, № 8. – С. 2233–2237.
- 336) Уо, Дж. Новые методы ЯМР в твердых телах. – М.: Мир, 1978. – 180 с.
- 337) Revisiting the Thermal Transition of β -Form Polyamide–6: Evolution of Structure and Morphology in Uniaxially Stretched Films / J.–R. Xu [et al.]. // *Macromolecules*. – 2018. – V. 51. – P. 137–150.
- 338) Mesomorphic Form (β) of Nylon 6 / F. Auriemma [et al.]. // *Macromolecules*. – 1997. – V. 30, Is. 24. – P. 7554–7559.
- 339) Рентгенографическое исследование структуры полиэтилентерефталата после твердофазной дополиконденсации / Ю. М. Бойко, К. Stahl, В. А. Марихин, Л. П. Мясникова // *Высокомолекулярные соединения*. – 2007. Серия А. – Т. 49, №6. – С.988–1002.
- 340) Коршак, В. В. Гетероцепные полиэфиры / В. В. Коршак, С. В. Виноградова. – М.: Изд–во АН СССР, 1958. – 403 с.
- 341) Перепелкин, К. Е. Физико–химическая природа и структурная обусловленность уникальных свойств полиэфирных волокон / К. Е. Перепелкин // *Химические волокна* – 2001. –№5. – С.8–19.
- 342) Лебедева, Т. Л. Взаимозависимость структур поликапроамида и присутствующей в нем воды / Т. Л. Лебедева, С. В. Шаповалов, Н. А. Платэ // *Высокомолекулярные соединения*. – 1996. Серия А. – Т. 38, №12. – С. 1986–1992.
- 343) Вода в полимерах / Ред. С. Роулэнд. – М.: Мир, 1984. – 555 с.

- 344) Юхневич, Г. В. Успехи в применении ИК–спектроскопии для характеристики ОН–связей / Г. В. Юхневич // Успехи химии. – 1963. – Т. 32, №11. – С. 1397–1423.
- 345) Relaxation in poly–(ethylene terephthalate glycol)/montmorillonite nanocomposites studied by dielectric methods / H. Couderc [et al.]. // Journal of Non–Crystalline. – 2007. – V. 353. – P. 4334–4338.
- 346) Higher–Order Structure in Amorphous Poly(ethylene terephthalate)/Graphene Nanocomposites and Its Correlation with Bulk Mechanical Properties / S. Aoyama [et al.]. // ACS Omega. – 2019. – V. 4, Is. 1. P. 1228–1237.
- 347) Dynamic Mechanical Analysis of Waste Polyethylene Terephthalate Bottle / Z. Misri [et al.]. // International Journal of Integrated Engineering (Special Issue 2018: Innovations in Civil Engineering. – 2018. – V.10, N. 9. – P. 38–42.
- 348) Chowreddy, R. R. Recycled Poly(Ethylene Terephthalate)/Clay Nanocomposites: Rheology, Thermal and Mechanical Properties / R. R. Chowreddy, K. Nord–Varhaug, F. Rapp // Journal of Polymers and the Environment. – 2019. – V. 27. P. 37–49.
- 349) Wang, Y. PET and MXD6 Montmorillonite Nanocomposites (A Dissertation, Submitted to the Graduate Faculty as partial fulfillment of the requirements for the Doctor of Philosophy Degree in Engineering) / The University of Toledo. – 2012. – 225 p.
- 350) Ray, S. S. Polymer/Layered Silicate Nanocomposites: A Review from Preparation to Processing / S. S. Ray, M. Okamoto // Progress in Polymer Science. – 2003. – V. 28, Is. 11. – P. 1539–1641.
- 351) Игнатъева, Л. Н. Квантово–химическое ЯМР исследование разветвленных и неразветвленных фторполимеров / Л. Н. Игнатъева, В. М. Бузник // Журнал структурной химии. – 2016. –Т. 57, №5. – С. 940–949.
- 352) Игнатъева, Л. Н. Спектроскопическое исследование модифицированного политетрафторэтилена / Л. Н. Игнатъева, А. К. Цветников, А. Н. Лившиц, В. И. Салдин, В. М. Бузник // Журнал структурной химии. – 2002. –Т. 43, №1. – С. 69–73.

- 353) Смирнов, М. А. ЯМР исследования строения композитов на основе политетрафторэтилена и гексафторсиликата аммония / М. А. Смирнов, В. П. Тарасов, В. М. Бузник, А. С. Кантаев, А. Н. Дьяченко // Журнал структурной химии. – 2013. – Т. 54 (Приложение). – С. 173–177.
- 354) Смирнов, М. А. Исследование порошков политетрафторэтилена и композитов на его основе методом ЯМР твердого тела: автореферат дис. ... кандидата физико–математических наук. – Черноголовка, 2014. – 26 с.
- 355) Ignatieva, L. N. Quantum chemistry studies of unbranched fluoropolymers / L. N. Ignatieva, V. M. Bouzник // Journal of Fluorine Chemistry. – 2011. – V. 132, Is. 10. – P. 724–731.
- 356) Исследования методами ЯМР, ДСК и ИК–спектроскопии композита, образующегося при низкотемпературной посттрадиционной полимеризации C_2F_4 в присутствии графенового 3D материала / Ю. М. Шульга, В. Н. Василец, С. А. Баскаков, М. А. Смирнов, В. П. Тарасов, В. И. Волков, Г. А. Кичигина, П. П. Куш, Д. П. Кирюхин // Химия высоких энергий. – 2013. – Т. 47, №6. – С. 437–441.
- 357) Structures of polytetrafluoroethylene oligomers as studied by high–resolution solid–state ^{19}F NMR and their properties / E. Katoh [et al.]. // Journal of Molecular Structure. – 1995. – V. 355, Is. 1. – P. 21–26.
- 358) Tatsuno, H. Characterization of Perfluoropolymers Using Solid State ^{19}F MAS NMR Spectroscopy / H. Tatsuno, S. Ando // Kōbunshi rombun shū. – 2003. – V. 60, Is. 4. – P. 145–157.
- 359) Poly(Ethylene Terephthalate) Based Blends, Composites and Nanocomposites / P. M. Visakh, Mong Liang. – 2015. – William Andrew. – 252 p.
- 360) Schmidt, P. G. Polyethylene terephthalate structural studies / P. G. Schmidt // Journal of Polymer Science Part A: General Papers. – 1963. – V. 1. – P. 1271–1292.
- 361) The infrared spectrum of polyethylene terephthalate. I The effect of crystallization / A. Miyake // Journal of Polymer Science. – 1959. – V. 38. – P. 479–495.

- 362) Hepburn, C. Polyurethane Elastomers / C. Hepburn. – Springer Science & Business Media, 2012. – 144 p.
- 363) Prisacariu, C. Polyurethane Elastomers: From Morphology to Mechanical Aspects / C. Prisacariu. – Springer Science & Business Media, 2011 г. – 255 p.
- 364) Иржак, В. И. Межмолекулярные взаимодействия в полимерах и модель физической сетки / В. И. Иржак, Г. В. Королев, М. Е. Соловьев // Успехи химии. – 1997. – Т. 66. – С. 179–200.
- 365) Bhowmick, A. K. Handbook of Elastomers / A. K. Bhowmick, H. Stephens. – CRC Press, 2000. – 944 p.
- 366) Sonnenschein, M. F. Polyurethanes: Science, Technology, Markets, and Trends / M. F. Sonnenschein. – John Wiley & Sons, 2014. – 432 p.
- 367) Влияние агента разветвления цепи на структуру и прочностные свойства диенуретановых эластомеров / И. А. Новаков, В. П. Медведев, А. В. Мурзин, В. Н. Давыдова, А. Ю. Баркаускайте // Известия ВолгГТУ. Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. – Волгоград, 2015. – № 7 (164). – С. 115–121.
- 368) Влияние природы агента разветвления цепи на структуру вулканизационной сетки диенуретанов на основе олигодиендиола / В. П. Медведев, С. И. Украинская, В. В. Чапуркин, В. В. Лукша // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2013. – № 2. – С. 39–46.
- 369) Исследование влияния полимерных поверхностно–активных веществ на структуру и свойства пенополиуретанов / В. П. Медведев, А. В. Нистратов, К. С. Стукалов, Л. Н. Шаталова, Д. В. Пыльнов, Э. В. Петросян // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2012. – № 11. – С. 33–37.
- 370) Физико–химические и динамические свойства олигодиенуретанов с различной структурой сетки / А. В. Нистратов, В. П. Медведев, Д. В. Пыльнов, А. В. Киреев, В. А. Лукасик, Е. Н. Титова, С. Ю. Гугина // Механика композиционных материалов и конструкций. – 2011. – Т. 17, № 2. – С. 268–277.
- 371) Особенности влияния отвердителя и молекулярной массы олигобутадиендиолов марки Krasol LBH на структуру, физико–механические и

- динамические свойства полиуретановых эластомеров / И. А. Новаков, А. В. Нистратов, В. П. Медведев, Д. В. Пыльнов, В. Б. Агаева, П. Н. Лымарева, С. Ю. Гугина // Каучук и резина. – 2010. – № 5. – С. 5–10.
- 372) Особенности старения уретановых эластомеров на основе олигодиена смешанной микроструктуры / В. В. Лукьяничев, В. П. Медведев, А. М. Огрель, А. Н. Наумова // Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов: Сб. науч. тр. / ВолгГТУ. – Волгоград, 1993. – С. 65–70.
- 373) FTIR spectroscopy analysis of the prepolymerization of palm-based polyurethane / K. Binti [et al.]. // *Solid State Science and Technology*. – 2010. – V. 18, N 2. – P. 1–8.
- 374) Hatchett, D. W. FTIR analysis of thermally processed PU foam / D. W. Hatchett [et al.]. // *Polymer Degradation and Stability*. – 2005. – V. 87, Is. 3. – P. 555–561.
- 375) Siesler, H. W. Rheo-optical fourier transform IR (FTIR) spectroscopy of polyurethane elastomers / H. W. Siesler // *Polymer Bulletin*. – 1983. – V. 9. – P. 557–562.
- 376) Characterization of graded polyurethane elastomer by FTIR / P. Zhao [et al.]. // *Science in China Series B: Chemistry*. – 2008. – V. 51. – P. 58–61.
- 377) Физико-химические особенности природных глин / Л. Г. Гишинская, Т. Н. Григорьева, Л. И. Разворотнева, Л. Б. Трофимова // *Журнал неорганической химии*. – 2005. – Т. 50, №4. – С. 689–698.
- 378) Матяш, И. В. Радиоспектроскопия слюд и амфиболов / И. В. Матяш, А. М. Калиниченко, А. С. Литовченко. – Киев: Наукова Думка, 1980. 188 с.
- 379) EPR Study of Montmorillonites from Several Deposits / R. Lück et al. // *Chem. Papers*. – 1993. – V. 47, N 2. – P. 79–84.
- 380) Braddell, O. EPR of VO^{2+} ions in Al-pillared montmorillonite / O. Braddell, R. Barklie, D. Doff // *Clay Minerals*. – 1990. – V. 25, N 1. – P. 15–25.
- 381) Competitive sorption and selective sequence of Cu(II) and Ni(II) on montmorillonite: Batch, modeling, EPR and XAFS studies / S. Yang et al. // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2015. V. 166, N 1. – P. 129–145

- 382) Native and artificial radiation–induced defects in montmorillonite. An EPR study / S. Sorieul et al. // *Physics and Chemistry of Minerals*. – 2005. – V. 32, N 1. – P. 1–7.
- 383) MAS NMR and EPR study of structural changes in talc and montmorillonite induced by grinding / R. Borges et al // *Clay Minerals*. – 2016. – V. 51, N 1. – P. 69–80.
- 384) Solomon, D. H. Clay Minerals as Electron Acceptors and/or Electron Donors in Organic Reactions / D. H. Solomon // *Clays and Clay Minerals*. – 1968. V. 16. – P. 31–39.
- 385) Studies on the mechanism by which the formation of nanocomposites enhances thermal stability / J. Zhu, F. M. Uhl, A. B. Morgan, C. A. Wilkie // *Chem. Mater.* 2001. V. 13. P. 4649–4654.
- 386) Уникальная научная установка «Гамматок–100» / Д. П. Кирюхин, Г. А. Кичигина, С. Р. Аллаяров, Э. Р. Бадамшина // *Химия высоких энергий*. – 2019. Т. 53, №3. – С. 224–234.
- 387) Degradation of gamma–irradiated linear perfluoroalkanes at high / S. R. Allayarov, S. V. Konovalikhin, Y. A. Olkhov, V. E. Jackson, L. D. Kispert, D. A. Dixon, D. Pa, U. Lappan // *Journal of Fluorine Chemistry*. – 2007. – V. 128, N 6. – P. 575–586.
- 388) Аллаяров, С. Р. Радиационная химия фторорганических соединений – специфика радикальных состояний / Автореф. дис. ... доктора химических наук. – Черноголовка, 1993. – 52 с.
- 389) Аллаяров, С. Р. Влияние гамма–облучения на химический состав политрифторхлорэтилена и политетрафторэтилена / С. Р. Аллаяров, Д. А. Диксон, Р. С. Аллаяров // *Химия высоких энергий*. – 2020. – Т. 54. № 4. – С. 310–315.
- 390) Charlsby, A. Atomic Radiation and Polymers / A. Charlsby. – Pergamon Press, Oxford, 1960. 570 p.
- 391) Chapiro, A. Radiation Chemistry of Polymeric Systems, Interscience / A. Chapiro. – New York, 1962. 712 p.

- 392) Астахов, Е. Ю. Низкотемпературные радиационно–химические процессы в политетрафторэтилене при высоких давлениях. Образование и реакции свободных радикалов / Е. Ю. Астахов, Э. Р. Клишпонт, Б. К. Милинчук // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 1988. – Т. 30. № 4. – С. 702–706.
- 393) Плотников, В. Г. О механизме фотолиза перфторуглеводородов / В. Г. Плотников, А. Е. Паталаха // Докл. АН СССР. – 1986. – Т. 291, № 5. – С. 1162–1165.
- 394) Кирюхин, В. П. Радиационно-химические выходы парамагнитных центров в полимерах / В. П. Кирюхин, В. К. Милинчук // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 1974. – Т. 16. № 4. – С. 816–820.
- 395) Муромцев, В. И. Спектры электронного парамагнитного резонанса фторуглеродных радикалов / В. И. Муромцев, Р. А. Асатурян, И. Г. Ахвледиани // Успехи химии. – 1971. – Т. 40, вып. 2. – С. 312–327.
- 396) Игнатьева, Л. Н. Низкотемпературное исследование ультрадисперсного политетрафторэтилена / Л. Н. Игнатьева, В. Г. Курявый, В. М. Бузник // Журнал структурной химии. – 2007. Т. 48, №4. – С. 693–697.
- 397) Galimberti M. Rubber-Clay Nanocomposites. Science, Technology, and Applications. – John Wiley & Sons Limited, 2011. – 627 p.
- 398) Отверждение и модификация полисульфидных олигомеров: структура, свойства и области применения вулканизатов / Ю. Н. Хакимуллин, В. С. Минкин, Р. Я. Дебердеев, И. А. Новаков, А. В. Нистратов, В. И. Фролова // Изв. ВолгГТУ. Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»: межвуз. сб. науч. ст. / ВолгГТУ. – Волгоград, 2007. – Вып.4, №5. – С. 5–21.
- 399) Синтез, структура и свойства полисульфидных олигомеров / В. С. Минкин, А. В. Нистратов, М. А. Ваниев, Ю. Н. Хакимуллин, Р. Я. Дебердеев, И. А. Новаков // Изв. ВолгГТУ. Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. Вып. 3: межвуз. сб. науч. ст. / ВолгГТУ. – Волгоград, 2006. – № 1. – С. 9–20.

- 400) Материалы на основе тиоуретановых композиций: синтез, структура, свойства / Ю. Н. Хакимуллин, А. И. Куркин, Е. С. Нефедьев, И. А. Новаков, А. В. Нистратов, О. А. Резникова // Изв. ВолгГТУ. Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов». Вып. 5: межвуз. сб. науч. ст. / ВолгГТУ. – Волгоград, 2008. – № 1. – С. 5–27.
- 401) Аверко–Антонович, Л. А. Полисульфидные олигомеры и герметики на их основе / Л. А. Аверко-Антонович, П. А. Кирпичников, Р. А. Смыслова. – Л.: Химия: Ленингр. отд-ние, 1983. – 128 с.
- 402) Минкин, В. С. Герметики на основе полисульфидных олигомеров / В. С. Минкин, Ю. Н. Хакимуллин, Ф. М. Палютин, Т. Р. Дебердеев. – М.: Изд-во «Наука», 2007. – 303 с.
- 403) Влияние полифторированных спиртов и слоистых наполнителей на структуру и свойства полидиенуретанов на основе олигомерных композиций / И. А. Новаков, Н. А. Рахимова, А. В. Нистратов, С. В. Кудашев, С. Ю. Гугина // Химическая промышленность сегодня. – 2012. – № 3. – С. 31–44.
- 404) Влияние температуры отверждения на структурно–морфологические характеристики и свойства эластомеров на основе полидиенуретановых композиций, модифицированных полифторированными спиртами и слоистыми наполнителями / И. А. Новаков, Н. А. Рахимова, А. В. Нистратов, С. В. Кудашев, С. Ю. Гугина // Химическая промышленность сегодня. – 2012. – № 7. – С. 28–38.
- 405) Квасников М. Ю. Фторсодержащие лакокрасочные композиции и покрытия на их основе // Дис. ... д-ра техн. наук. – Москва, 2009. – 272 с.
- 406) Саундерс, Дж. Х. Химия полиуретанов / Дж. Х. Саундерс, К. К. Фриш. – М.: Химия, 1968. – 470 с.
- 407) Машляковский, Л. Н. Синтез макродиизоцианатов на основе фторированных диолов. Ч. 1 Кинетика взаимодействия фторированных диолов с циклоалифатическими и ароматическими диизоцианатами / Л. Н. Машляковский, Е. В. Хомко, К. Тонелли // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2002. – №4. – С.8–16.

- 408) Синтез, структура и состав фторсодержащих фторполимерных продуктов реакции 4,4'-дифенилметандиизоцианата с 1,1,5-тригидроперфторпентанолом-1 / С. В. Кудашев, Н. А. Рахимова, В. Ф. Желтобрюхов, В. Н. Арисова // *Fluorine notes*. – 2013. – № 1. – Режим доступа: <http://notes.fluorine1.ru>.
- 409) Энтелис, С. Г. Кинетика и механизм реакций изоцианатов с соединениями, содержащими «активный» водород / С. Г. Энтелис, О. В. Нестеров // *Успехи химии*. – 1966. – Т. 35, №12. – С. 2178–2203.
- 410) Kinetics and quantum chemical aspects of the mechanism of the guanidine (TBD) catalyzed aminolysis of cyclocarbonate containing soybean oil triglycerides as the model process of green chemistry of polyurethanes / M. A. Levina, M. V. Zabalov, V. G. Krasheninnikov, R. P. Tiger // *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. – 2020. – V. 129, N 1. – P. 65–83.
- 411) Забалов, М. В. Полиуретаны без изоцианатов и изоцианаты без фосгена – новое направление «зеленой» химии: механизм, катализ, управление реакционной способностью / М. В. Забалов, М. А. Левина, Р. П. Тигер // *Химическая физика*. – 2019. Т. 38, №9. – С. 3–13.
- 412) Зеленая химия полиуретанов: синтез, функциональный состав и реакционная способность циклокарбонатсодержащих триглицеридов подсолнечного масла – возобновляемого сырья для новых уретанов / М. А. Левина, Д. Г. Милославский, М. В. Забалов, М. Л. Придатченко, А. В. Горшков, В. Т. Шашкова, В. Л. Крашенинников, Р. П. Тигер // *Высокомолекулярные соединения. Серия Б*. – 2019. – Т. 61, №5. – С. 345–355.
- 413) Пророкова, Н. П. Модифицирование синтетических волокнистых материалов с использованием фторполимеров / Н. П. Пророкова, В. М. Бузник // *Полимерные материалы и технологии*. – 2017. – Т. 3, №2. – С. 6–17.
- 414) Тигер, Р. П. Полимеризация изоцианатов / Р. П. Тигер, Л. И. Сарынина, С. Г. Энтелис // *Успехи химии*. – 1972. – Т.41, №9. – С. 1672–1695.
- 415) Гумеров, А. М. Синтез полимеров с использованием макроинициаторов анионной природы // Дис. ... д-ра хим. наук. – Москва, 2011. – 341 с.

- 416) Особенности синтеза блок–сополимеров на основе макроинициатора и 2,4–толуилендиизоцианата / И. М. Давлетбаева, А. И. Мазильников, И. И. Зарипов, Р. С. Давлетбаев, А. М. Гумеров, В. В. Парфенов // *Высокомолекулярные соединения. Серия Б.* – 2018. – Т. 60, №1. – С. 34–40.
- 417) Kherroub, D. E., Belbachir M., Lamouri S. Cationic Ring Opening Polymerization of ϵ -caprolactam by a Montmorillonite Clay Catalyst / D. E. Kherroub, M. Belbachir, S. Lamouri // *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis.* – 2014. – №9(1). – P. 74–80.
- 418) Кудашев, С.В. Влияние длины перфторалкильной цепочки спирта–теломера на его реакционную способность в реакции с ϵ -капролактамом / С. В. Кудашев, Н. А. Рахимова // *Городу Камышину – творческую молодёжь: матер. второй регион. науч.–практ. студенч. конф. (г. Камышин, 23–24 апр. 2008 г.) / ГОУ ВПО «ВолгГТУ», КТИ (филиал) ВолгГТУ.* – Волгоград, 2008. – Т. 3. – С. 128–130.
- 419) Рахимова, Н. А. Synthesis of polyfluoro oligomers ϵ -aminocaproic acid – modified of polyamides / Н. А. Рахимова, С. А. Косенкова, С. В. Кудашев // *Modern Problems of Polymer Science: progr. and abstr. book of 4th St.–Petersburg Young Scient. Conf. A (April 15–17, 2008): [тез. докл.] / Inst. of Macromol. Compounds of Rus. Acad. of Scien. [etc.].* – St.–Petersburg, 2008. – С. 57.
- 420) Тарасевич, Ю. И. Строение и химия поверхности слоистых силикатов / Ю. И. Тарасевич. – Киев: Наук. думка, 1988. – 246 с.
- 421) Кудашев, С. В. Биостойкость фторсодержащего композиционного полиуретана / С. В. Кудашев, И. В. Владимцева, Н. В. Кузнецова // *Клеи. Герметики. Технологии.* – 2020. – № 7. – С. 17–20.
- 422) Review research and regulatory advancements on remediation and degradation of fluorinated polymer compounds / N. J. Olsavsky, V. M. Kearns, C. P. Beckman, P. L. Sheehan, F. J. Burpo, H. D. Bahaghighat, E. A. Nagelli // *Applied Sciences (Switzerland).* – 2020. – V. 10, N 19 (6921). – P. 1–26.
- 423) Drobny, J. G. Applications of Fluoropolymer Films: Properties, Processing, and Products / J. G. Drobny. – William Andrew, 2020. – 314 p.

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор ООО «Современные

Полимерные Технологии»

Стукалов К. С.

2011 г.



АКТ ИСПЫТАНИЯ

На кафедрах «Химия и технология переработки эластомеров» и «Аналитическая, физическая химия и физико-химия полимеров» Волгоградского государственного технического университета разработан состав композиции, который может применяться для получения строительных герметиков, монолитных спортивных, гидроизоляционных, кровельных и триботехнических покрытий. Композиции для герметиков и покрытий апробировались на производственной базе предприятия ООО «Современные Полимерные Технологии».

Состав композиции оптимизирован по технико-экономическим показателям. Рецепт композиции приведена в табл. 1 в приложении 1.

Комиссией в составе директора ООО «Современные Полимерные Технологии» Стукалова К. С., технического менеджера Битюкова А. М., инспектора ОТК Дерibasко Н.С., доцента кафедры ХТПЭ Нистратова А. В., проф. кафедры ПЭБЖ Рахимовой Н. А., аспиранта кафедры ФАХП Кудашева С. В., аспиранта кафедры ХТПЭ Титовой Е. Н., студента группы ХТПЭ-6 Гугиной С. Ю., студента группы ХТПЭ-5 Климова В. В. проведены натуральные испытания образцов герметика и покрытий.

Испытания проводились согласно следующим методикам:

ГОСТ 21751-76 Герметики. Метод определения условной прочности, относительного удлинения при разрыве и относительной остаточной деформации после разрыва.

ГОСТ 263-75. Резина. Метод определения твердости по Шору А.

ГОСТ 262-93 Резина. Метод определения сопротивления раздиру.

ГОСТ 9.068-76 Единая система защиты от коррозии и старения. Герметизирующие материалы. Методы испытаний на стойкость к воздействию жидких агрессивных сред.

ГОСТ 12020-72 Пластмассы. Методы определения стойкости к действию химических сред.

ГОСТ 9.402-2004 Единая система защиты от коррозии и старения. Покрyтия лакокрасочные. Подготовка металлических поверхностей перед окрашиванием

ГОСТ 23630.2-79 Пластмассы. Метод определения теплопроводности

На испытуемом объекте при изготовлении покрытия фиксировались следующие показатели: условная вязкость смеси после введения отвердителя, жизнеспособность, удобоукладываемость, внешний вид (целостность, монолитность).

Анализ экспериментальных данных и результатов натуральных испытаний показал, что разработанные покрытия по комплексу свойств удовлетворяют требованиям, предъявляемым к покрытиям кровельного, гидроизоляционного и триботехнического назначения (табл. 2-4, приложение 2-4). Полученные материалы характеризуются улучшенным комплексом технологических, физико-механических, адгезионных и динамических свойств. Введение в композиции небольших количеств (3-6 % масс.) высокодисперсного слоистого алюмосиликата монтмориллонита, модифицированного полифторированными спиртами и их композициями с диацетат-ди-ε-капролактамом меди позволило повысить адгезионные показатели, агрессивностойкость, стойкость к термоокислительному и световому старению, улучшить физико-механические и динамические показатели, за счет частичного расслоения органоглины до единичных монослоев и модификации пространственной сетки водородных связей полимеров полифторалкильными фрагментами. Установлено, что оптимальным комплексом свойств обладают материалы, полученные на основе олигомерных композиций с содержанием полифторалкильной

органоглины 3,0 % масс. (вулканизаты полисульфидных олигомеров), 3,5 % масс. (полидиенуретаны) и 6,0 % масс. (политиоуретаны).




Разработанные материалы могут представлять потенциальный интерес для ООО «Современные Полимерные Технологии».


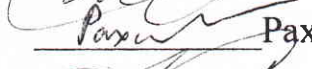


Члены комиссии:

От ООО «Современные Полимерные

От ВолгГТУ

Технологии»


Стукалов К. С.

Битюков А. М.

Дерибаско Н. С.


Нистратов А.В.

Рахимова Н.А.

Кудашев С.В.

Титова Е.Н.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1.

Таблица 1 – Составы композиций для изготовления покрытий кровельного, гидроизоляционного и триботехнического назначения

Вулканизаты полисульфидных олигомеров		Полидиенуретаны		Полиуроуретаны	
Наименование компонента	Содержание, % масс.	Наименование компонента	Содержание, % масс.	Наименование компонента	Содержание, % масс.
Полисульфидный олигомер марки II	100	Олигодиендиол марки ПДИ-1К	100	Олигодиендиол марки ПДИ-1К	100
Вулканизирующая паста № 9	15	Глицерин	2	Глицерин	5
Дифенилгуанидин	0,2	Полиметилена-полифениленизоцианат марки ПИЦ	20	Полисульфидный олигомер марки II	24
ММТ-ПФС-ДДКМ	3,0	Ди- <i>n</i> -бутилдилауринат олова	0,1	Ди- <i>n</i> -бутилдилауринат олова	0,1
Мел марки МТД-2	100	ММТ-ПФС-ДДКМ	3,5	Диоксид марганца	20
		Мел марки МТД-2	120	ММТ-ПФС-ДДКМ	6
				Мел марки МТД-2	120
ММТ-ПФС-ДДКМ – монтмориллонит, содержащий 44,00 % масс. 1,1,1-тригидроперфторундеканола-1 и 5,02 % масс. диацетата-ди-ε-капролактама меди.					

ПРИЛОЖЕНИЕ 2.

Таблица 2 – Сравнительная таблица технических характеристик наполненных композиций на основе вулканизатов полисульфидных олигомеров

Технические характеристики	Вулканизат на основе герметика УТ-31	Разработанный материал
Внешний вид	Однородная масса черного цвета	Однородная масса черного цвета
Жизнеспособность, ч	7	8
Твердость по Шору А, усл. ед.	47	59
Плотность, кг/м ³	1740	1780
Прочность при растяжении, МПа	1,70	1,93
Относительное удлинение, %	360	180
Остаточное удлинение, %	7	4
Сопротивление раздиру, кН/м	1,0	3,2
Адгезионная прочность соединения с бетоном, МПа	0,40	0,52
Адгезионная прочность соединения со сталью Ст3, МПа	0,58	0,70

ПРИЛОЖЕНИЕ 3.

Таблица 3 – Сравнительная таблица технических характеристик наполненных полидиенуретановых композиций

Технические характеристики	Название композиции и компании производителя		
	«ЭЛАСТУР-У1», ООО «Эластомер»	«CONIPUR» SW, «Крамб»	Разработанный материал
Внешний вид	Однородная масса бежевого цвета	Однородная масса бежевого цвета	Однородная масса бежевого цвета
Плотность, кг/м ³	909	880	980
Твердость по Шору А, усл.ед	43	42	72
Прочность при разрыве, МПа	1,6	1,4	2,4
Относительное удлинение, %	220	150	150
Эластичность по отскоку, %	38	40	48
Динамический модуль упругости, МПа	3,9	3,8	4,8
Тангенс угла механический потерь	0,16	0,17	0,10
Отношение τ_p/τ_n	0,91	1,44	1,05
Истираемость, г/см ²	0,70	0,70	0,32
Деформативность при вдавливании - восстанавливаемость, %	94	88	98
Водопоглощение через 24 ч, %	0,5	0,5	0,3
Прочность сцепления с основанием, МПа, не менее	0,10	0,87	1,34
	0,34	0,94	1,48
- с бетоном			
- со сталью Ст3			

ПРИЛОЖЕНИЕ 4.

Таблица 4 – Сравнительная таблица технических характеристик
наполненных полиуретановых композиций

Технические характеристики	Название композиции и компании производителя	
	«ЭЛАСТУР-К5», ООО «Эластомер»	Разработанный материал
Твердость по Шору А, усл. ед.	37	75
Жизнеспособность, ч	2-15	2-10
Прочность при разрыве, МПа	1,7	2,6
Относительное удлинение, %	240	200
Прочность при разрыве после термоокислительного старения (100 °С, 14 суток), %	0,9	2,0
Относительное удлинение после термоокислительного старения (100 °С, 14 суток), %	180	140
Характер разрушения при отрыве от бетона	Когезионный	Когезионный
Прочность сцепления с основанием, МПа, не менее		
- с бетоном	0,45	1,38
- со сталью Ст3	0,90	1,41
Температура начала трещинообразования при изгибе на брусе с закруглением радиусом 5,0±0,2 мм	-45	-58
Коэффициент теплопроводности Вт/м·К	0,37	0,42

«УТВЕРЖДАЮ»
Директор ООО «НПО «Полимертеплострой»

Истратов А. В.
подпись, печать
«18»  20 19 г.

АКТ ПРОМЫШЛЕННОЙ АПРОБАЦИИ

В ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет» (Россия, г. Волгоград) разработаны модифицирующие добавки на основе полифторированных спиртов $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$, иммобилизованных на натриевой монтмориллонитовой глине, которые могут применяться для совершенствования свойств полиуретановых строительных герметиков, покрытий спортивного, кровельного и гидроизоляционного назначения.

Полиуретановые композиции апробировались на производственной базе предприятия ООО «НПО «Полимертеплострой» (г. Истра, Московская обл.). Состав композиции оптимизирован по технико-экономическим показателям. Смешение компонентов осуществлялось в условиях интенсивного перемешивания при 150 с^{-1} . Испытания полученных материалов проводились по действующим стандартным методикам. Результаты испытаний приведены в Приложении к данному Акту.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ:

1. Разработанные фторсодержащие полиуретановые композиционные материалы, включающие полифторированные спирты, иммобилизованные на монтмориллонитовой глине, обладают оптимальным комплексом свойств и могут быть рекомендованы для производства монолитных спортивных, кровельных и гидроизоляционных покрытий.

2. Разработанные фторсодержащие полиуретановые композиционные материалы могут представлять потенциальный интерес для ООО «НПО «Полимертеплострой».

Сведения об организации:

Юридический адрес: 143502, Московская область, город Истра, Центральная улица, дом 3а строение 1, помещение 7 (этаж 2)

ОГРН 1185024003493ИНН / КПП: 5017115954 / 501701001

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица П1 – Сравнительная таблица технических характеристик наполненных полиуретановых композиций, применяемых для покрытий легкоатлетических дорожек

Наименование показателя	Название композиции и компании производителя			
	CONIPUR SW, Крамб	Мастер-файбр-1, Мастерфайбр	ХТПЭ-100 ¹	Апробируемый материал ²
Твердость по Шор А, усл. ед.	42	43	50	57
Прочность при разрыве, МПа	1,4	1,2	2,4	2,5
Относительное удлинение, %	150	220	230	120
Динамический модуль упругости, МПа	3,8	3,8	3,7	3,9
Истираемость, г/см ²	0,70	0,50	0,20	0,10
Деформативность при вдавливании - восстанавливаемость, %	88	83	97	85
Эластичность по отскоку, %	40	32	39	30
Отношение времени релаксации к времени нагружения, τ_p/τ_n	1,44	0,84	0,99	0,87
Водопоглощение через 24 ч, %	0,5	1,0	0,3	0,1
Прочность сцепления с основанием (бетон), МПа, не менее	0,87	0,10	1,34	0,80

¹ Резникова, О. А. // Дис. ...канд. тех. наук, Волгоград, 2010. – 160 с.; ² материал на основе полидиенуретана, наполненный 5 % масс. $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{OH}(61,5\%)$ -ММТ и 5 % масс. $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}(40\%)$ -ММТ (рецептура, масс. ч.: 100 – олигодиедиол ПДИ-1К, 20 – полиметилениполифениленизоцианат ПИЦ, 2 – глицерин, 0,1 – октоат олова (Niax D-19), 80 – мел МГФ, 10 – тальк, 1 – оксиэтилированный нонилфенол Неонол АФ 9-10, 1 – полиэтиленгликоль ПЭГ-400).

Таблица П2 – Сравнительная таблица технических характеристик наполненных полиуретановых композиций, применяемых для гидроизоляционных покрытий

Наименование показателя	Название композиции и компании производителя		
	Эластур-К5	ХТПЭ-200 ¹	Апробируемый материал ²
Жизнеспособность, ч	2-15	2-15	2-10
Срок хранения до применения, мес.	6-12	12-20	6-11
Прочность при разрыве / относительное удлинение после термоокислительного старения (100 °С, 14 суток), %	2,5 / 220	2,7 / 400	2,9 / 110
Прочность сцепления с основанием (сталь Ст3), МПа, не менее	0,90	1,90	0,80
Температура начала трещинообразования при изгибе на брус с закруглением радиусом 5,0±0,2 мм	-45	-68	-73
Гибкость на стержне с радиусом 5±0,2 мм при температуре ³ , °С	-65	-68	-66
Водопоглощение через 24 ч, %	0,5	0,3	0,1

¹ Резникова О. А. Дис. ...канд. тех. наук, Волгоград, 2010. – 160 с.; ² материал на основе полииоуретана, наполненный 6 % масс. $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}(40\%)$ -ММТ и 6 % масс. $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}(22,3\%)$ -ММТ (рецептура, масс. ч.: 100 – олигодиедиол Krasol LBH-3000, 20 – полиметилениполифениленизоцианат ПИЦ, 24 – полисульфидный олигомер тиокол марки П, 5 – триэтанолламин, 0,1 – октоат олова (Niax D-19), 20 – диоксид марганца, 100 – мел МГФ, 20 – тальк, 1,5 – оксиэтилированный нонилфенол Неонол АФ 9-8, 1,5 – полиэтиленгликоль ПЭГ-300); ³ при циклических воздействиях образцы подвергались охлаждению до -20 °С и оттаиванию в воде при +15 °С с последующим нагревом до +70 °С.

Таблица ПЗ – Сравнительная таблица технических характеристик наполненных полиуретановых композиций, применяемых для кровельных покрытий

Наименование показателя	Название композиции и компании производителя		
	Мастика полиуретановая, ВНТК	ХТПЭ-300 ¹	Апробируемый материал ²
Жизнеспособность, ч	2-15	2-15	2-15
Срок хранения до применения, мес.	6-12	12-20	6-11
Объемная усадка после полного отверждения, %	0	0	0
Твердость по Шор А, усл. ед.	45	50	55
Прочность при разрыве, МПа	1,1	2,2	2,5
Относительное удлинение, %	150	200	110
Остаточная прочность при разрыве после термоокислительного старения (100 °С, 14 суток), %	75	81	78
Водопоглощение через 24 ч, %	0,4	0,3	0,1
Прочность сцепления с основанием (бетон), МПа, не менее	0,23	1,30	0,20
Характер разрушения при отрыве от бетона	Когезионный		

¹ Резникова О. А. Дис. ...канд. тех. наук, Волгоград, 2010. – 160 с.; ² материал на основе полиуретана, наполненный 3,5 % масс. $\text{N}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}(22,3\%)$ -ММТ и 5 % масс. $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}(14,8\%)$ -ММТ (рецептура, масс. ч.: 100 – олигодиедиол NISSO PB марки G, 20 – полиметилениполифениленизоцианат ПИЦ, 24 – полисульфидный олигомер тиокол марки II, 5 – Этакюр-300, 0,1 – октоат олова (Niax D-19), 20 – диоксид марганца, 90 – мел МГФ, 10 – диоксид титана, 1,5 – оксигетилированный нонилфенол Неонол АФ 9-9, 1,5 – полиэтиленгликоль ПЭГ-1500).