

На правах рукописи

БОКША МАРИАННА ЮРЬЕВНА

**РАСТВОРИТЕЛЬ КАК РЕЦЕПТУРНЫЙ ФАКТОР
УПРАВЛЕНИЯ ПРОЦЕССОМ ПЕРЕРАБОТКИ И
СОВМЕЩЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ**

05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук



Москва 2010



Работа выполнена в Московской государственной академии тонкой химической технологии имени М.В. Ломоносова на кафедре «Химия и технология переработки эластомеров»

Научный руководитель:
доктор химических наук Филатов Юрий Николаевич

Официальные оппоненты:
доктор технических наук, профессор Морозов Юрий Львович
доктор химических наук, профессор Аскадский Андрей Александрович

Ведущая организация:
ГОУ ВПО «Московский государственный текстильный университет имени А.Н. Косыгина»

Защита состоится 20 декабря 2010 года в 16 часов 30 минут на заседании Диссертационного совета Д 212.120.07 при ФГОУ ВПО Московской государственной академии тонкой химической технологии имени М.В. Ломоносова по адресу: Москва, ул. Малая Пироговская, д. 1.

Отзывы на автореферат, заверенные печатью, направлять по адресу: 119571, Москва, проспект Вернадского, д. 86, МИТХТ им. М.В. Ломоносова.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Московской государственной академии тонкой химической технологии имени М.В. Ломоносова по адресу: Москва, проспект Вернадского, д. 86.

Автореферат размещен на официальном сайте МИТХТ им. М.В. Ломоносова:
<http://www.mitht.ru>

Автореферат разослан «18» ноября 2010 г.

Ученый секретарь Диссертационного совета
Д 212.120.07, доктор физико-математических наук,
профессор Шевелев В.В.



ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Увеличивающиеся темпы роста промышленности диктуют все более жесткие условия эксплуатации изделий из полимеров. Повышенные температуры, агрессивные среды, высокие механические нагрузки, все это требует применения новых материалов. Однако разработка и синтез новых полимеров является долгосрочным и дорогим процессом. Одним из эффективных способов решения задачи являются смеси уже существующих полимеров, которые сочетают в себе сбалансированный комплекс свойств присущих индивидуальным полимерам. Следовательно, изучение многокомпонентных полимерных систем является одной из главных исследовательских задач в полимерной науке.

Одним из важнейших способов переработки полимеров является их переработка через раствор. Основными направлениями применения растворов полимеров в промышленности являются: получение волокон, нетканых микро- и нановолокнистых материалов нового поколения; адгезионных композиций; лаков, красок; защитных, герметизирующих материалов; изготовление искусственной кожи, замши; прорезинивание тканей.

В настоящее время накоплен обширный экспериментальный и теоретический материал, позволяющий сделать вывод, что структурные различия растворов влияют на структуру и свойства сформированных из них материалов. Структурообразование в растворах определяется природой используемого растворителя, при этом основной причиной различий в структуре получаемых материалов является взаимодействие полимера с растворителем, причем единственно научным критерием растворяющей способности растворителя является термодинамическое сродство между растворителем и растворенным веществом. Значительно сложнее роль растворителя в тройных системах растворитель (1) – полимер (2) – полимер (3).

В настоящее время, несмотря на накопленный опыт в области переработки полимеров через раствор, не сформулированы концепции выбора растворителя для различных процессов получения полимерных материалов из растворов.

Цель работы. Целью диссертационной работы является исследование влияния рецептурно-технологических факторов на процессы связанные с переработкой полимеров и их смесей через раствор, создание формовочных растворов, а также адгезионных композиций на основе индивидуальных полимеров и их смесей, обеспечивающих эффективное использование систем растворитель (1) – полимер (2) и растворитель (1) – полимер (2) – полимер (3) для получения нетканых микро-, нановолокнистых материалов и адгезионных композиций с заданным комплексом свойств.

Для достижения этой цели было необходимо решить следующие задачи:

- Обосновать и осуществить выбор
 - эластомеров и их смесей с пластиками согласно требованиям, предъявляемым к нетканым фильтрующим материалам и растворным адгезионным композициям;



- органических жидкостей, обеспечивающих растворение, совмещение полимеров в растворе и позволяющих эффективно решать задачи связанные с оптимизацией технологических параметров процессов переработки полимеров через раствор.

- Провести оценку влияния природы растворителя на совместимость полимеров и оценить количественные критерии, характеризующие совместимость полимеров в растворе.

- Исследовать влияние растворителя на технологические свойства растворов эластомеров и их смесей, а также на комплекс эксплуатационных свойств полимерных материалов, получаемых из растворов индивидуальных и бинарных систем полимеров.

- Разработать формовочные растворы для их переработки методом электроформования с целью получения фильтрующего нетканого волокнистого материала с улучшенным комплексом свойств.

- Оптимизировать рецептуры растворных адгезионных композиций путем выбора соотношения компонентов полимерной основы полиуретан/сополимер стирола с акрилонитрилом и органических жидкостей, обеспечивающих совмещение данных полимеров, с учетом требуемого комплекса технологических и эксплуатационных свойств клеев на основе полиуретанов.

Научная новизна

- Впервые определен параметр растворимости для фторопластов – сополимера винилиденфторида с тетрафторэтиленом (Ф-42), сополимера винилиденфторида с трифторхлорэтиленом (Ф-32); фторэластомеров – сополимеров винилиденфторида с гексафторпропиленом (СКФ-26/5, СКФ-26/7), сополимеров винилиденфторида с гексафторпропиленом и тетрафторэтиленом (СКФ-264/6, СКФ-264/7); сополимера стирола с акрилонитрилом (САН) и полиуретана (ПУ).

- На основании вискозиметрических исследований и построенных фазовых диаграмм впервые для систем растворитель (1) – ПУ (2) – САН (3) и растворитель (1) – бутадиен нитрильный каучук (БНК) (2) – хлорированный поливинилхлорид (ХПВХ) (3) определены количественные критерии, характеризующие совместимость бинарных систем полимеров полиуретан/сополимер стирола с акрилонитрилом, бутадиен нитрильный каучук/хлорированный поливинилхлорид в растворе.

- Впервые предложен методологический подход создания материалов, получаемых на основе смеси полимеров (клеев, нетканых волокнистых материалов), путем подбора растворителя, обеспечивающего эффект синергизма.

- Впервые для придания комплекса требуемых характеристик нетканым волокнистым материалам, получаемым методом электроформования, предложено использование смеси волокнообразующего полимера с эластомером.

- Впервые сформулированы требования к растворителям для получения нетканых волокнистых материалов методом электроформования на основе Ф-42/СКФ-26; Ф-26/СКФ-26; САН/ПУ; ХПВХ/БНК.



Практическая значимость

- Построены фазовые диаграммы широкого круга систем растворитель (1) – полимер (2) – полимер (3), имеющие справочный характер.
- Предложены растворители для смеси фторопластов и фторэластомеров, САН и ПУ, которые позволили получить методом электроформования нетканые микро- и нановолокнистые материалы с улучшенным комплексом физико-механических свойств.
- Разработан новый нетканый волокнистый материал с улучшенным комплексом свойств на основе системы ХПВХ/БНК в этилацетате и внедрен в серийное производство аналитических средств контроля радиоактивных аэрозолей для нужд атомной промышленности. Акт о выпуске опытной партии материала прилагается в диссертации.
- Разработан новый нетканый волокнистый материал с улучшенными физико-механическими характеристиками на основе системы САН/ПУ в этилацетате. Получен патент РФ на данную разработку, который входит в 100 лучших патентов РФ в 2009 году. Акт о выпуске опытной партии материала прилагается в диссертации.
- Разработаны адгезионные композиции на основе смеси полимеров ПУ и САН, позволяющие расширить ассортимент склеиваемых субстратов по сравнению с клеями на основе полиуретанов за счет обеспечения высоких показателей адгезионной прочности при креплении как полярных, так и неполярных эластомерных материалов, и получить положительный экономический эффект за счет снижения себестоимости адгезионных композиций на основе смеси полимеров.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы были представлены на следующих конференциях: XVI Менделеевская конференция молодых ученых (Уфа, 2006), VI Международная молодежная конференция ИБХФ РАН-ВУЗы «Биохимическая физика» (Москва, 2006), VI Петряновские чтения НИФХИ им. Л.Я. Карпова (Москва, 2007), VII Международная молодежная конференция ИБХФ РАН-ВУЗы «Биохимическая физика» (Москва, 2007), IV Всероссийская научная конференция «Физикохимия процессов переработки полимеров» (Иваново, 2009), XX юбилейный симпозиум «Проблемы шин и резинордных композитов» (Москва, 2009), IX Международная молодежная конференция ИБХФ РАН-ВУЗы «Биохимическая физика» (Москва, 2009), III молодежная научно-техническая конференция «Наукоемкие Химические Технологии-2009» (Москва, 2009), Всероссийская конференция «Физико-химические аспекты технологии наноматериалов, их свойства и применение» (Москва, 2009), Вторая всероссийская научно-техническая конференция «Каучук и резина – 2010» (Москва, 2010).

Достоверность научных положений и выводов, приведенных в диссертационной работе, базируется на применении современных методов исследования полимеров, таких как электронная микроскопия, термомеханический и динамический механический анализ, дифференциальная



сканирующая калориметрия, ИК-Фурье спектроскопия, а также использовании математико-статистических методов обработки результатов.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 17 печатных работ, в том числе 7 статей в журналах и 9 – в сборниках тезисов докладов научных конференций, 1 патент РФ.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, выводов, списка литературы и приложения.

Работа изложена на 172 страницах, включая 55 рисунков, 37 таблиц.

Основное содержание диссертации

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель работы, пути ее реализации, научная новизна и практическая значимость.

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Литературный обзор посвящен анализу работ по исследованию растворов смесей полимеров, а также их применению в различных отраслях промышленности. Освещены физико-химические основы растворения и совмещения полимеров. Приведены сведения о различных способах переработки полимеров через растворы. Дано описание метода электроформования для получения нетканого волокнистого материала. Рассмотрены клеевые композиции на основе полиуретановых эластомеров.

2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе в качестве объектов исследования выступали системы: растворитель (1) – полимер (2), растворитель (1) – полимер (2) – полимер (3) и полученные на их основе нетканые волокнистые материалы и адгезионные композиции.

При выборе полимеров руководствовались рекомендациями по их применению, как в клеевых композициях, так и для производства нетканых волокнистых материалов методом электроформования: поливинилиденфторид (Ф-2М), сополимер винилиденфторида с тетрафторэтиленом (Ф-42 $M_w=3,0 \cdot 10^5$), сополимер винилиденфторида с трифторхлорэтиленом (Ф-32 $M_w=1,0 \cdot 10^5$, СКФ-32 $M_w=4,0 \cdot 10^5$), сополимер винилиденфторида с гексафторпропиленом (Ф-62, Ф-26, СКФ-26 $M_w=5,0 \cdot 10^5$, СКФ-26/5, СКФ-26/7), сополимеров винилиденфторида с гексафторпропиленом и тетрафторэтиленом (СКФ-264/6, СКФ-264/7), сополимер стирола с акрилонитрилом (САН Kumho 350N $M_w=1,0 \cdot 10^5$ и Luran 368R $M_w=3,0 \cdot 10^5$), полиуретан (ПУ Desmocoll 400 $M_w=1,0 \cdot 10^5$), бутадиен-нитрильный каучук (БНК $M_w = 2,5 \cdot 10^5$), хлорированный поливинилхлорид (ХПВХ $M_w=0,6 \cdot 10^5$).

В качестве растворителей были использованы органические жидкости различных химических классов: этилацетат (ЭА), бутилацетат (БА), ацетон (Ац), метилэтилкетон (МЭК), тетрагидрофуран (ТГФ), *N, N*-диметилформамид (ДМФА).

Для склеивания применяли следующие субстраты: резину на основе бутадиен-нитрильного каучука (резина БНК) и ткань (кирза).

Совместимость полимеров в растворе исследовали вискозиметрическим, оптическим абсорбционным методом (нефелометрия) и ИК-Фурье



спектроскопией. Исследование технологических свойств растворов проводили на вискозиметре Хепплера. Структуру и свойства материалов на основе смесей полимеров исследовали методами термомеханического анализа (ТМА), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), динамического механического анализа (ДМА), электронной микроскопии. Влияние параметров процесса электроформования и свойств систем растворитель (1) – полимер (2), растворитель (1) – полимер (2) – полимер (3) на конечный диаметр волокон исследовали следующими методами: оптическая микроскопия, сканирующая электронная микроскопия. Физико-механические свойства пленок исследовали в соответствии с ГОСТ 12580-78, нетканых волокнистых материалов согласно методике МИ-ЛА-4-01. Адгезионные свойства клеев испытывали в соответствии с ГОСТ 6768-75 (метод определения прочности связи между слоями при расслаивании).

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1. Определение термодинамического качества растворителя

Первый этап был связан с получением растворов на основе индивидуальных полимеров. На основании расчетных методов и экспериментальных исследований были решены задачи по оценке растворяющей способности органических жидкостей, выбор которых был обоснован в литературном обзоре, по отношению к рассматриваемым полимерам.

Исследование растворяющей способности рассматриваемых органических жидкостей осуществляли путем прогнозирования с привлечением программного продукта «Компьютерный и молекулярный дизайн» и на основании экспериментальных исследований.

Согласно полученным результатам, наблюдается полное совпадение теоретических и экспериментальных данных для всех объектов за исключением фторполимеров. В связи с чем, был сделан вывод, что фторсодержащие полимеры требуют проведения дальнейших исследований, направленных на разработку индивидуального подхода к оценке растворимости данного класса полимеров.

Важной величиной, используемой для оценки растворяющей способности растворителя, является параметр растворимости Гильдебранда δ . Замечено, что значения параметров растворимости для исследуемых полимеров, известные в технической литературе, существенно отличаются, либо отсутствуют. Продолжая работу в данном направлении, были определены значения параметра растворимости несколькими методами: Метод Атомных Констант; метод Ван Кревелена Д.В. и на основании зависимостей экспериментально определяемой характеристической вязкости раствора полимера от значения параметра растворимости растворителя, в котором она была измерена. В соответствии с результатами, с привлечением статистических методов обработки, были выбраны математические модели, характеризующие зависимость $[\eta]=f(\delta_{\text{растворителя}})$.



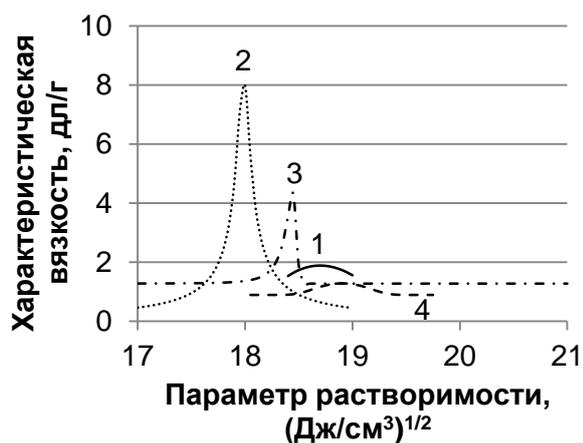


Рис. 1. Зависимость характеристической вязкости $[\eta]$ растворов фторполимеров от параметра растворимости растворителя (1 – Ф-42; 2 – Ф-32; 3 – СКФ-32; 4 – СКФ-26)

Предпочтение было отдано моделям, графическая интерпретация которых отвечает кривой с максимумом, при сохранении высокой адекватности модели. В связи с чем, были определены коэффициент детерминации, критерий Фишера, стандартная ошибка. На рис. 1 приведены зависимости характеристической вязкости растворов полимеров Ф-42, Ф-32, СКФ-32, СКФ-26 от параметра растворимости растворителей. Результаты определения параметра растворимости различными методами приведены в табл. 1.

Таблица 1

Определение параметра растворимости полимеров

Полимер	Значения параметра растворимости, $(\text{МДж/м}^3)^{0,5}$		
	Экспериментальные данные	Расчетные данные	
		Метод атомных констант	Метод Д.В. Ван Кревелена
Ф-42	18,7	13,2-13,9	11,0-14,6
Ф-26	19,2	13,8	12,0-18,4
Ф-32	18,0	12,8	13,3-15,9
СКФ-32	18,5	12,9-13,3	12,8-15,8
СКФ-26	18,9	14,4	11,5-18,3
СКФ-26/5	19,5	14,4	11,5-18,3
СКФ-26/7	18,9	14,4	11,5-18,3
СКФ-264/6	16,6	12,8-13,5	10,4-14,3
СКФ-264/7	16,9	12,8-13,5	10,4-14,3
САН	18,0	19,0-20,5	19,5-21,4
ПУ	19,1	-	-

Неоднозначность полученных результатов экспериментального и теоретического определения параметра растворимости фторопластов и фторкаучуков обусловлена рядом причин. Прежде всего, это ограниченное количество низкомолекулярных жидкостей, выступающих в качестве растворителя для фторполимеров, при определении характеристической вязкости их растворов.

Также следует отметить, что работа демонстрирует эффективность использования трехмерной концепции для оценки растворяющей способности органических жидкостей по отношению к фторполимерам. Они охотно растворяются в растворителях, которые способны образовывать с ними водородные связи. Так доля, приходящаяся на вид взаимодействия,



учитывающего наличие водородных связей у растворителей фторполимеров, составляет от 17 до 30%. Кроме того, фторполимеры представляют сложный объект, требующий нового подхода при расчете и прогнозировании их свойств, который бы учитывал особенности химического строения и структуры данного класса полимеров.

Известно, что большое влияние на свойства полимерных материалов, как на основе индивидуальных полимеров, так и их смесей, полученных переработкой полимеров через раствор, оказывает растворитель.

Одним из способов количественной оценки термодинамического качества растворителя является определение значений характеристической вязкости раствора полимера и константы Хаггинса. В связи с чем, в работе на основании вискозиметрических исследований были определены характеристическая вязкость и константа Хаггинса согласно уравнению:

$$\frac{\eta_{уд}}{C} = [\eta] + K_x[\eta]^2 C \quad (1)$$

где K_x – константа Хаггинса; $[\eta]$ – характеристическая вязкость; $\eta_{уд}$ – удельная вязкость; C – концентрация раствора.

Таблица 2

Определение $[\eta]$ разбавленных растворов

Растворитель	δ , (МДж/м ³) ^{0,5}	Характеристическая вязкость растворов, [дц/г]							
		СКФ-32	СКФ-26	СКФ-264/7	Ф-62	Ф-42	Ф-26	ПУ	САН
ЭА	18,5	1,24	1,00	0,84	-	1,81	0,98	0,55	0,60
БА	17,9	1,28	0,84	0,94	-	-	1,23	-	0,58
Ац	19,9	1,12	0,94	0,80	1,06	1,85	0,93	0,57	0,51
МЭК	18,9	1,46	1,28	0,84	0,97	1,72	1,07	0,94	0,56
ТГФ	18,5	1,88	-	0,85	1,17	1,73	-	0,88	0,65
ДМФА	24,3	-	-	0,82	1,19	-	1,16	0,98	0,76

■ – «плохой» растворитель, □ – «хороший» растворитель

Согласно данным представленным в табл. 2, руководствуясь фундаментальными представлениями физической химии полимеров, были определены «хороший» и «плохой» растворитель по отношению к исследуемым полимерам. Чем меньше константа Хаггинса и больше значение характеристической вязкости, тем растворитель является более «хорошим» с термодинамической точки зрения, тем, соответственно, наблюдается более высокая вязкость разбавленного раствора.

3.2. Совмещение полимеров в растворе

Оценка совместимости полимеров в растворе. Построение диаграмм фазового состояния

Структура и свойства тройной системы: растворитель (1) – полимер (2) – полимер (3), где растворитель является общим для обоих полимеров и



неограниченно смешивается с каждым из них, определяется тем, являются или нет полимеры совместимыми. С термодинамической точки зрения под совместимостью компонентов понимается способность к образованию термодинамически устойчивой, однородной, однофазной системы. С технологической – отсутствие расслоения в определенном диапазоне концентраций, при определенной температуре, в течение срока необходимого для их переработки и хранения.

Оценка технологической совместимости проводилась методом предложенным Добри и Бойер-Кавеноки. Результаты приведены в табл. 3.

Таблица 3

Системы технологически совместимых полимеров

Растворитель	Система
А	Ф-42/СКФ-26 (СКФ-26/5, СКФ-264/7), САН/ПУ
МЭК	Ф-42/СКФ-26 (СКФ-264/6, СКФ-264/7), Ф-26/СКФ-26 (СКФ-32), САН/ПУ
ЭА	Ф-32/СКФ-26, Ф-42/СКФ-26 (СКФ-26/5, СКФ-26/7, СКФ-264/6, СКФ-264/7), Ф-26/СКФ-32 (СКФ-26, СКФ-26/5, СКФ-26/7, СКФ-264/6, СКФ-264/7), САН/ПУ; ХПВХ/ПУ(БНК)
БА	Ф-26/СКФ-32 (СКФ-26, СКФ-26/5, СКФ-26/7, СКФ-264/6, СКФ-264/7)
ДМФА	Ф-26/СКФ-26/5 (СКФ-26/7), Ф-2М/СКФ-26/5 (СКФ-26/7), САН/ПУ
ТГФ	САН/ПУ

Выбор систем растворитель (1) – полимер (2) – полимер (3) был обусловлен наибольшим набором растворителей, в которых пара была технологически совместима, доступностью сырья и широкой областью применения (выделено в табл. 3).

Для исследования условий, при которых возможно формирование термодинамически устойчивой системы растворитель (1) – полимер (2) – полимер (3), были построены 14 фазовых диаграмм.

На рис. 2 приведены фазовые диаграммы для системы Ф-42/СКФ-26 в ацетоне и САН/ПУ в ДМФА, где критическая концентрация составила 6,5 и 16,5% соответственно.

Визуальные наблюдения показали, что при концентрации выше предела расслаивания, мутные растворы смесей при хранении расслаиваются на два слоя, тогда как растворы, концентрация которых ниже предела расслаивания, представляют собой прозрачные, однофазные, устойчивые во времени системы. Однофазность и термодинамическая устойчивость этих растворов указывает на их взаимную растворимость, то есть на совместимость растворов полимеров в этой области концентраций, ограниченной пределом расслаивания. Чем выше предел расслаивания, тем шире область совместимости растворов полимеров,



следовательно, данный показатель можно рассматривать как меру совместимости полимеров в растворе.

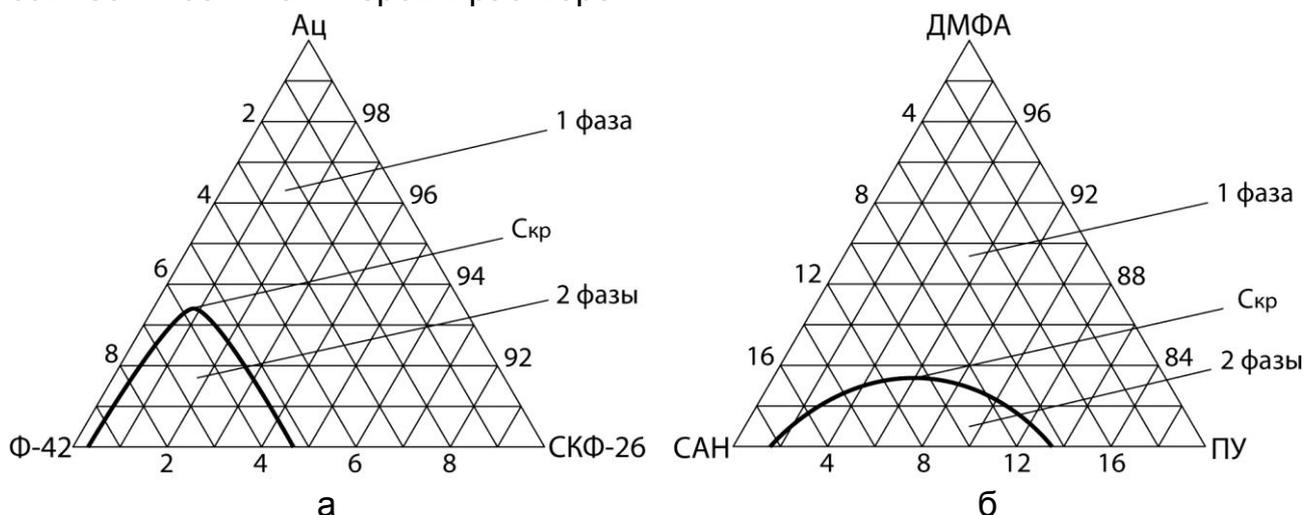


Рис. 2. Диаграммы фазового состояния для: а) Ф-42/СКФ26 в ацетоне; б) САН/ПУ в ДМФА ($C_{кр}$ – критическая концентрация)

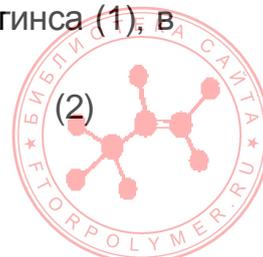
Знание значения критической концентрации особо важно при формировании волокон из растворов полимеров, так как по мере удаления растворителя, при переходе через границу между двумя зонами, образование фаз сопровождается реологическими процессами, которые оказывают влияние на их морфологию.

Количественные критерии, характеризующие совместимость полимеров в системе растворитель (1) – полимер (2) – полимер (3)

На основании вискозиметрических исследований впервые для систем растворитель (1) – ПУ (2) – САН (3) и растворитель (1) – БНК (2) – ХПВХ (3) были определены количественные критерии, характеризующие совместимость бинарных систем полимеров ПУ/САН и БНК/ХПВХ.

Многими авторами была предпринята попытка оценить совместимость различных пар полимеров, основаная на вискозиметрических данных для тройных систем растворитель (1) – полимер (2) – полимер (3), при помощи качественных методов. Данные методы основаны на предположении, что сжатие макромолекул может вызывать взаимное отталкивание таким образом, что вязкость смеси уменьшается ниже величины, вычисленной в соответствие со значениями вязкости растворов индивидуальных полимеров по принципу аддитивности. Если существует взаимодействие между макромолекулами совмещаемых полимеров, то образуются сформированные ассоциаты обоих видов макромолекул и вязкость повышается. Однако, для количественной интерпретации вискозиметрических данных тройных систем существуют проблемы, известные еще из работ по изучению вязкости систем растворитель (1) – полимер (2). По этой причине были проведены исследования по поиску количественных критериев с использованием модели, разработанной Кригбаумом, Уоллом, Крэггом и Бигеллоу на основании уравнения Хаггинса (1), в котором:

$$b_{ii} = K_x[\eta]_i^2 \quad (2)$$



где b_{ij} – параметр взаимодействия, учитывающий термодинамическое и гидродинамическое взаимодействия и существование ассоциатов, присутствующих в растворе.

В соответствии с моделью Кригбаума и Уолла, информация о взаимодействии молекул полимера 2 и 3 может быть получена из сопоставления «экспериментального» значения (b_{23}) и «теоретического» (b_{23}^*), рассчитанного по принципу аддитивности.

$$b_{23}^* = (b_{22} \times b_{33})^{0.5} \quad (3)$$

$$\Delta b_{23} = b_{23} - b_{23}^* \quad (4)$$

Δb_{23} имеет отрицательное значение для систем, содержащих несовместимые полимеры, в то время как положительное значение Δb_{23} относится к случаю совместимости полимеров.

В представленной работе оценку взаимодействия совмещаемых в растворе полимеров в зависимости от химической природы растворителя проводили также путем определения разности констант Хаггинса ΔK_x согласно следующему выражению:

$$\Delta K_x = \frac{\Delta b_{23}}{[\eta]_{\text{эксп}}^2} - \frac{\Delta b_{23}^*}{[\eta]_{\text{теор}}^2}, \quad (5)$$

где ΔK_x – разность констант Хаггинса; Δb_{23} – параметр взаимодействия, полученный экспериментальным путем; b_{23}^* – рассчитанный параметр взаимодействия; $[\eta]_{\text{эксп}}$ – характеристическая вязкость, полученная экспериментальным путем; $[\eta]_{\text{теор}}$ – рассчитанная характеристическая вязкость.

На основании вышесказанного, было исследовано влияние растворителя и соотношения компонентов на показатель Δb_{23} (табл. 4) и ΔK_x (рис. 3) для систем БНК/ХПВХ и ПУ/САН в различных растворителях.

Таблица 4

Зависимость Δb_{23} от соотношения полимеров и растворителя

Содержание компонентов		Δb_{23}			Содержание компонентов		Δb_{23}		
ПУ	САН	ДМФА	МЭК	ЭА	БНК	ХПВХ	МА	ЭА	БА
0.2	0,8	-0,076	0,009	-0,034	0,2	0,8	-0,037	0,198	0,179
0.5	0,5	-0,067	0,139	0,029	0,5	0,5	-0,139	0,372	0,013
0.8	0,2	-0,080	0,210	-0,053	0,8	0,2	-0,363	0,238	-0,005

Из полученных данных следует, что система ХПВХ/БНК совместима в ЭА при любом содержании БНК в смеси, в БА полимеры совместимы при содержании БНК от 0 до 0,5, в метилацетате рассматриваемая система несовместима.

Для смеси САН/ПУ в ДМФА экспериментальная кривая лежит ниже теоретической, следовательно, данные полимеры несовместимы в рассматриваемом растворителе. В свою очередь, в метилэтилкетоне исследуемые полимеры совместимы. Интересная ситуация складывается для растворов смесей САН/ПУ в этилацетате, которые несовместимы при



соотношении полимеров 20/80 масс. % и 80/20 масс. %, а при соотношении 50/50 масс. % наблюдается их совместимость.

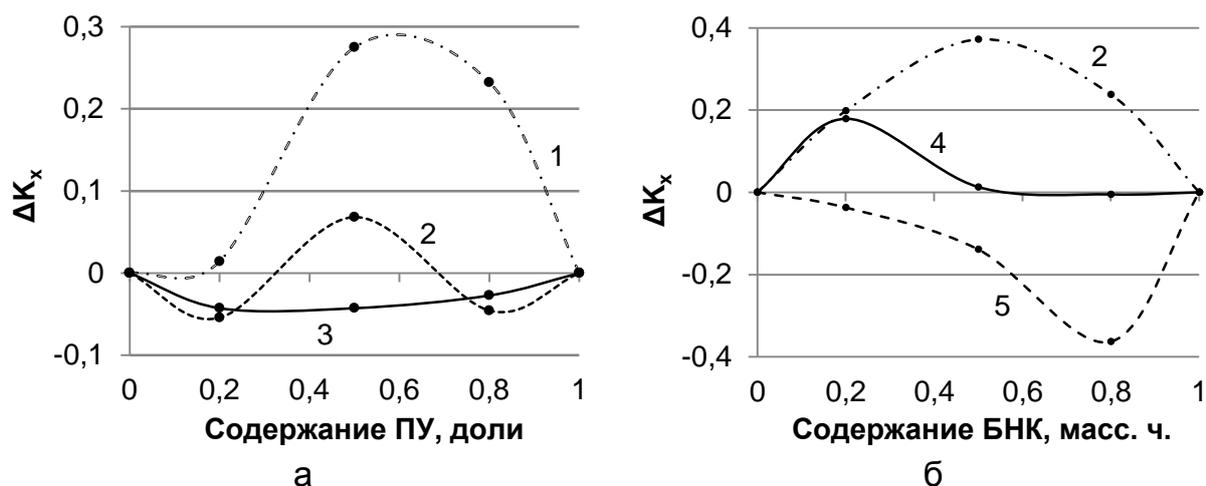


Рис. 3. Зависимость: ΔK_x от природы растворителя и соотношения полимеров: а) ПУ/САН, б) БНК/ХПВХ; 1 – МЭК, 2 – ЭА, 3 – ДМФА, 4 – БА, 5 – МА

Следует отметить, что параметры взаимодействия ΔK_x и Δb_{23} согласуются между собой, и их зависимости от доли одного из полимеров являются удобными количественными характеристиками совместимости полимеров, которые определяются согласно вискозиметрическим исследованиям систем растворитель (1) – полимер (2) и растворитель (1) – полимер (2) – полимер (3).

3.3. Исследование полимерных материалов, полученных переработкой через раствор

Структура и свойства пленок на основе полимеров и их смесей

Одним из способов оценки совместимости смесей полимеров является определение их температуры стеклования (T_g).

С целью изучения влияния природы растворителя и соотношения компонентов на совместимость полимеров в бинарных системах (Ф-42/СКФ-32, Ф-42/СКФ-26, ПУ/САН) данный показатель для полимерных материалов, сформированных из растворов индивидуальных полимеров и их смесей, определяли следующими методами: термомеханический анализ (ТМА), динамический механический анализ (ДМА) и дифференциально сканирующая калориметрия (ДСК).

В результате были построены фазовые диаграммы для систем Ф-42/СКФ-26, Ф-42/СКФ-32 и установлено, что данные смеси являются несовместимыми. Зависимости T_g от соотношения полимеров не являются линейными, а наибольшее отклонение в область более высоких температур наблюдается для смесей Ф-42/СКФ-26, Ф-42/СКФ-32, сформированных из растворов в метилэтилкетоне. Особо следует отметить для СКФ-26 существенное различие в температурах стеклования образцов, полученного из раствора и путем прессования каучука. Температура стеклования образцов из раствора находится в пределах $\{-40 \div -50\}^{\circ}\text{C}$ в зависимости от растворителя, а для исходного образца она составила -13°C . Можно предположить, что данное явление обусловлено тем фактом, что при формировании раствора на основе



СКФ-26 происходит разрушение межглобулярной структуры, а наличие низкомолекулярной фракции обеспечивает пластифицирующий эффект и способствует снижению температуры стеклования.

Смесь полимеров ПУ/САН была исследована методом ДСК путем определения температуры стеклования индивидуальных полимеров и их смесей. Из полученных данных следует, что температура стеклования для САН составляет 69°C. Полиуретан имеет две температуры стеклования вследствие того, что он является сополимером, состоящим из твердых и мягких сегментов $T_{ст\ T} = 47^\circ\text{C}$, $T_{ст\ M} = -41^\circ\text{C}$.

При рассмотрении кривых соответствующих смесям полимеров было замечено отсутствие пика, соответствующего мягким сегментам полиуретана. Пик соответствующий твердым сегментам смещается при увеличении содержания САН в сторону роста температуры стеклования, при этом уменьшается его интенсивность. Следовательно, все вышесказанное свидетельствует о совместимости сополимера стирола с акрилонитрилом и полиуретана, по крайней мере, вплоть до соотношения компонентов 50/50.

Исследование физико-механических свойств пленок.

Для определения физико-механических характеристик были сформированы пленки на основе растворов индивидуальных полимеров и их смесей (всего 16 бинарных систем) в различных растворителях.

На рис. 4 приведены зависимости физико-механических свойств полимерных материалов в зависимости от соотношения компонентов СКФ-26/Ф-42 и природы растворителя.

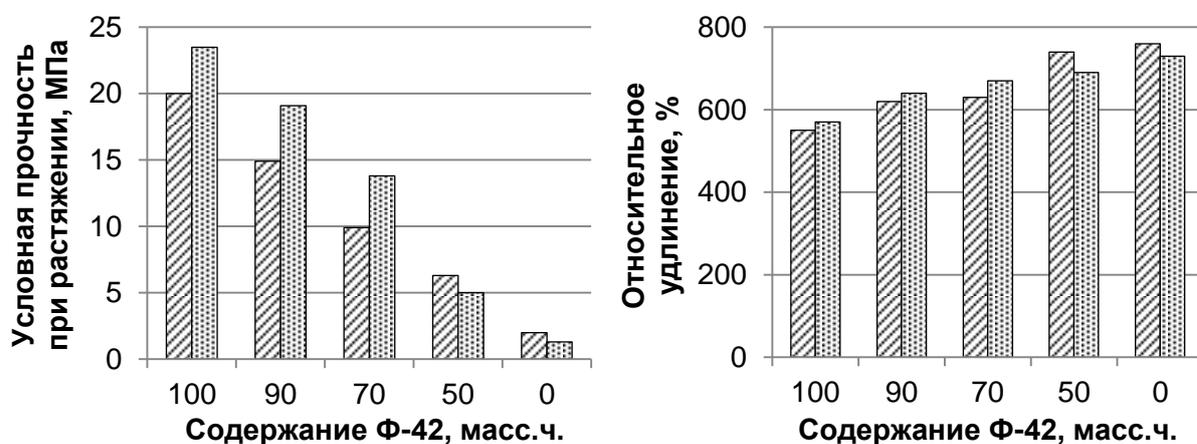


Рис. 4. Влияние растворителя и соотношения полимеров на физико-механические свойства полимерных материалов смеси Ф-42/СКФ-26 в различных растворителях:

▨ – ЭА, ▩ – МЭК

Согласно полученным данным, введение фторопласта улучшает прочностные свойства пленок и приводит к снижению относительного удлинения. Анализ влияния природы растворителя на свойства пленок позволяет сделать следующий вывод: наилучшие прочностные показатели наблюдаются у пленочных материалов на основе индивидуальных полимеров, где использовали «плохой» с термодинамической точки зрения растворитель. Так, согласно данным, представленным в табл. 2, для Ф-42 метилэтилкетон



является «плохим» растворителем, а ЭА «хорошим», для каучука СКФ-26 ситуация обратная. В случае смеси полимеров комплекс физико-механических свойств определяется соотношением компонентов. Сделанные выводы применимы для всех исследованных систем на основе смеси фторопласт/фторэластомер.

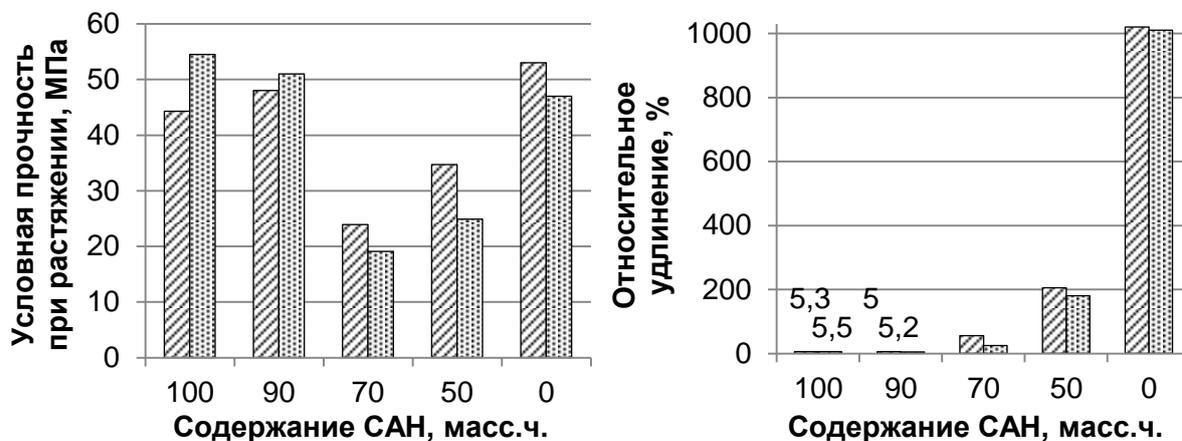


Рис. 5. Влияние растворителя и соотношения полимеров на физико-механические свойства полимерных материалов смеси САН/ПУ в различных растворителях:

▨ – ЭА, ▤ – МЭК

Для системы САН/ПУ установлено, что с увеличением содержания ПУ растет относительное удлинение (рис. 5) и улучшаются технологические свойства пленки (снижается хрупкость, увеличивается эластичность). Небольшое количество ПУ придает хрупкому САН эластичность, способность к образованию шейки. При этом высокое удлинение обеспечивается эластичной фазой, образующей непрерывную среду.

Исследование влияния соотношения компонентов САН/ПУ на условную прочность демонстрирует, что при соотношении компонентов САН/ПУ 70/30 – 50/50 масс.ч. наблюдается эффект антисинергизма (рис. 5). Данное явление может быть вызвано тем, что в рассматриваемом случае полиуретан выступает в качестве пластификатора для САН. При приближении к соотношению 50/50 может затрудняться кристаллизация и ориентация при растяжении ПУ, отсутствует совокупность макромолекул одинакового строения, способных образовывать кристаллическую структуру (ПУ). Вероятно также начало процесса стеклования (САН).

Влияние качества растворителя для этой системы аналогично вышеописанной. Лучшие прочностные свойства наблюдаются в «плохом» с термодинамической точки зрения растворителе.

В соответствии с принятыми теоретическими представлениями, в «плохом» растворителе макромолекулы более свернуты, что способствует их взаимодействию друг с другом. Повышается межцепное взаимодействие внутри структурных элементов, наряду с этим возрастает и деформируемость их пограничных участков, что приводит к перераспределению опасных напряжений при деформации пленок в местах дефектов структуры.



Результаты исследований в области изучения механических свойств и структуры смесей полимеров были положены в основу разработок различных полимерных композиций. Несмотря на то, что смеси изготовлены из термодинамически несовместимых полимеров, они обладают очень хорошими механическими свойствами и эксплуатационными качествами.

Влияние рецептурно-технологических факторов на свойства нетканых волокнистых материалов, получаемых методом электроформования
Исследование технологического качества растворителя

Одним из важнейших свойств прядильного раствора влияющих на процесс электроформования является его динамическая вязкость. Во-первых, на первой стадии процесса электроформования вязкость гасит капиллярные волны, разрушающие жидкую струю, и повышает ее устойчивость. Во-вторых, через молекулярные массу и структуру полимера вязкость прядильного раствора связана с его реологическими и прочностными свойствами, а также способностью противостоять деформационным нагрузкам и кавитации. И в-третьих, при одинаковой вязкости, из-за лучшего технологического качества растворителя, более высокая концентрация полимера приводит к большей массовой производительности процесса. Поэтому целесообразно исследовать влияние растворителя на показатель динамической вязкости растворов смесей полимеров.

Динамическая вязкость систем: ЭА (МЭК) – Ф-42 – СКФ-26; ЭА (БА, МЭК) – Ф-26 – СКФ-26; ЭА (МЭК, ДМФА) – САН – ПУ; ЭА – ХПВХ – БНКС; ЭА – ХПВХ – ПУ в зависимости от содержания эластомера 20, 50, 80% от общей массы исследовалась на вискозиметре Хепплера. В качестве примера приведены кривые зависимости вязкости раствора от концентрации для системы ЭА (МЭК) – Ф-42 – СКФ-26 (рис. 6).

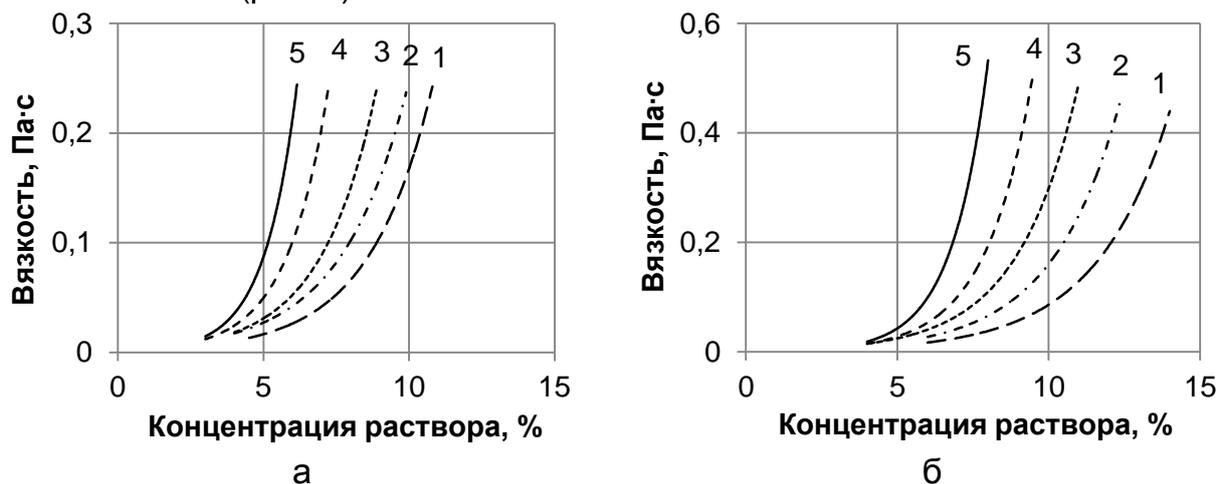


Рис. 6. Зависимость динамической вязкости от концентрации раствора Ф-42/СКФ-26 в: а) ЭА, б) МЭК, где 1 – Ф-42; 2 – 20%; 3 – 50%; 4 – 80% СКФ-26; 5 – СКФ-26

Как видно из графика, подтверждается тот факт, что чем выше молекулярная масса полимера, тем больше вязкость смеси. Данная картина была характерна для всех исследуемых систем. Также, основываясь на результатах исследования зависимости вязкости растворов от концентрации, можно сделать



вывод о технологическом качестве растворителей, более хорошим считается тот растворитель, раствор полимера в котором имеет меньшую вязкость при одинаковой концентрации полимера.

Анализ полученных данных показал обратную зависимость технологического и термодинамического качества исследуемых растворителей по отношению к рассматриваемым полимерам. То есть «хороший» с термодинамической точки зрения растворитель будет «плохим» с технологической точки зрения, так как при одном и том же значении вязкости концентрация полимера в «хорошем» с термодинамической точки зрения растворителе будет больше, чем в «плохом». Следовательно, после удаления растворителя количество сухого вещества будет меньше, и как следствие будет меньше производительность за единицу времени.

Поэтому предпочтительнее использование лучшего по технологическому качеству растворителя при создании системы для производства нетканого волокнистого материала методом электроформования.

Физико-механические свойства волокнистых материалов

Нетканый волокнистый материал получался методом электроформования. Формование ведется из раствора полимера в летучем растворителе, средой отверждения служит воздух.

Нетканые волокнистые материалы имеют слоистую структуру, причем волокна в каждом слое распределены довольно равномерно. Между собой слои связаны небольшим количеством волокон, поэтому эти материалы сравнительно легко расслаиваются, при этом их удельная прочность в плоскости слоев по всем направлениям практически одинакова.

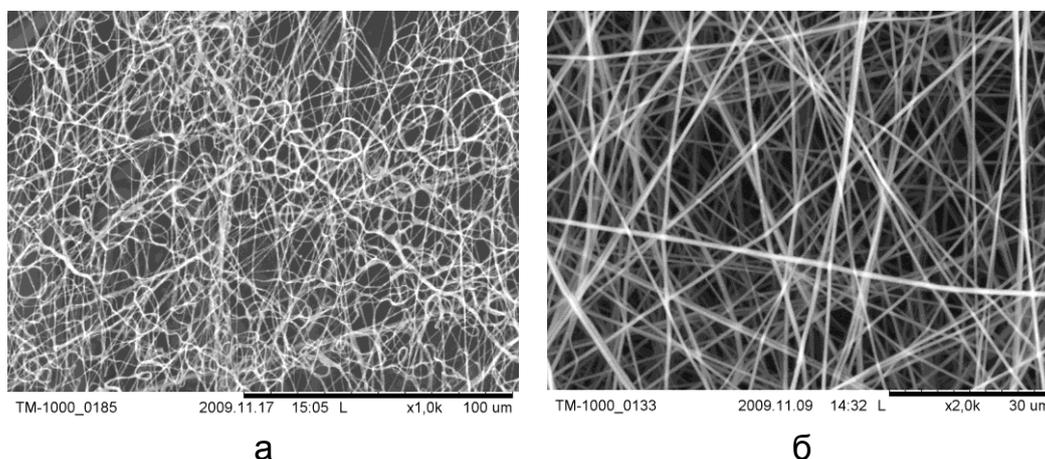
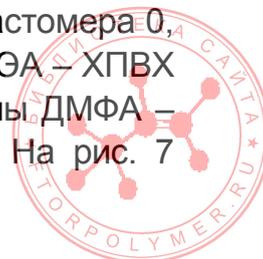


Рис. 7. Электронная микрофотография нетканого волокнистого материала:
а) Ф-42/СКФ-26 в ЭА (x1000); б) САН/ПУ в ЭА (x2000)

Методом электроформования были получены волокнистые материалы на основе бинарных систем растворитель (1) – полимер (2) и тройных систем растворитель (1) – полимер (2) – полимер (3): ЭА (МЭК) – Ф-42 – СКФ-26; ЭА (БА, МЭК) – Ф-26 – СКФ-26; ЭА (МЭК) – САН – ПУ с содержанием эластомера 0, 20, 50, 80% в различных растворителях, а также ЭА – ХПВХ – БНКС; ЭА – ХПВХ – ПУ с содержанием эластомера 0, 10, 30, 50%. Формование системы ДМФА – САН – ПУ не удалось вследствие большой дефектности волокон. На рис. 7



представлены фотографии нетканого волокнистого материала, полученные с использованием электронного микроскопа.

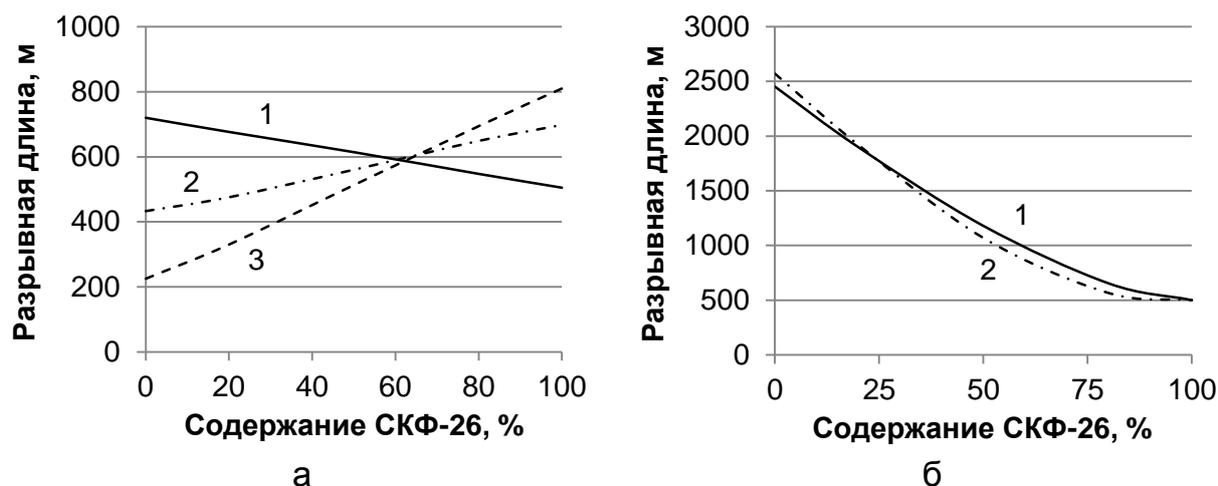


Рис. 8. Физико-механические свойства волокнистых материалов на основе:
а) Ф-26/СКФ-26, б) Ф-42/СКФ-26, 1 – МЭК, 2 – ЭА, 3 – БА

Для каждой смеси полимеров формование велось при одинаковых условиях. При постоянной температуре 20°C, относительной влажности воздуха 60%, расстоянии до принимающего электрода 0,2 м, напряжении (U), в растворителях с близкими значениями температуры кипения, при одинаковой вязкости (η), электропроводности растворов (χ), с постоянным значением диаметра волокна (d) (табл. 5).

Таблица 5

Оптимальные параметры процесса электроформования для каждой из систем

№ п/п	Система	U, кВ	χ , мкСм/см	η , Па·с	d, нм
1.	Ф-42/СКФ-26	20	10	0,15	400
2.	Ф-26/СКФ-26	20	7	0,3	200
3.	САН/ПУ	22	12	0,3	1000
4.	ХПВХ/ПУ	20	8	0,2	800
5.	ХПВХ/БНКС	18	5	0,8	400

Исследование процесса получения нетканых волокнистых материалов из смесей полимеров показало, что при любых параметрах процесса получается проклеенный материал. Это объясняется повышенной адгезией волокон, которая присуща эластомерам.

Влияние введения эластомера и качество растворителя наблюдалось посредством оценки физико-механических свойств нетканого волокнистого материала.

Исходя из полученных данных, для системы Ф-26/СКФ-26 прослеживается сильное влияние термодинамического качества растворителя, как на относительное удлинение, так и на параметр разрывная длина: чем хуже с термодинамической точки зрения растворитель, тем выше упомянутые показатели (рис. 8). Ощутимого влияния термодинамического качества растворителя для системы Ф-42/СКФ-26 не выявлено. Для систем ХПВХ/БНК и



ХПВХ/ПУ выявлен рост, как относительного удлинения, так и разрывной длины с увеличением содержания эластомера.

Очень ярко влияние термодинамического качества растворителя проявляется для системы САН/ПУ. Как видно из рис. 9, при соотношении полимеров 50/50 наблюдается увеличение значений, как разрывной длины, так и относительного удлинения. Данная аномалия может быть также объяснена эффектом пластификации САНа ПУ под действием растягивающей нагрузки. Таким образом, используя растворитель обеспечивающий эффект синергизма, можно улучшить свойства получаемых из раствора нетканых волокнистых материалов.

Для данной смеси также проводилось изучение влияния молекулярной массы на физико-механические свойства нетканого волокнистого материала. Были исследованы смеси полиуретана с каждой из двух разновидностей сополимера стирола с акрилонитрилом с различной молекулярной массой. Как видно из рис. 9, чем выше молекулярная масса, тем выше значения разрывной длины и, соответственно, тем выше прочностные свойства нетканого волокнистого материала.

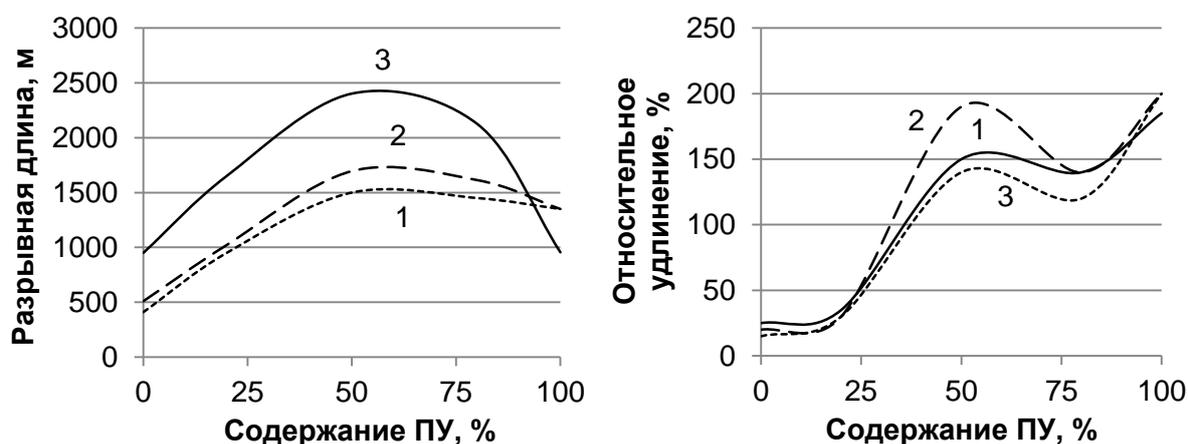


Рис. 9. Физико-механические свойства волокнистых материалов на основе САН/ПУ: 1 – САН в ЭА; 2 – САН луран в ЭА; 3 – САН в МЭК

Следует отметить, что максимально «плохим» растворитель может быть до предельной величины – θ -растворитель, в котором отсутствует взаимодействие между макромолекулами, вследствие чего не будет образования волокна.

Таким образом, если требуется нетканый волокнистый материал с высокими механическими свойствами, то необходимо применение раствора полимера в «плохом» по термодинамическому качеству растворителе.

Рекомендуется создавать прядильные растворы из смеси полимеров САН/ПУ в соотношении 50/50 в «плохом» по термодинамическому качеству растворителе; из смесей Ф-26/СКФ-26 при любом соотношении в «плохом» для обоих полимеров растворителе; из систем Ф-42/СКФ-26 в любом растворителе, его термодинамическое качество не влияет на физико-механические свойства нетканого волокнистого материала. Для увеличения производительности процесса предпочтительнее использование хорошего по технологическому качеству растворителя.



Требования к растворителю при переработке растворов полимеров методом электроформования: минимальная пожаровзрывоопасность, минимальная токсичность, достаточная чистота, доступность, высокая температура кипения (выше 100°C), температура вспышки более 0°C, отсутствие гигроскопичности; способность сохранять гомогенный, не мутнеющий раствор при температуре 0°C.

Исследование адгезионных свойств клеевых композиций на основе полиуретана в различных растворителях

Растворные адгезионные композиции на основе ПУ обладают прекрасными адгезионно-когезионными характеристиками. При этом имеется мало работ, посвященных исследованию влияния растворителя, и они носят противоречивый характер. Практически не изучены растворы смесей полиуретана с другими полимерами.

Известно, что адгезионная прочность соединений ПУ с неполярными полимерами (НК, СКИ-3, СКС-30 РП) низкая, что в свою очередь объясняется их малой совместимостью. Прочность уменьшается с увеличением развивающихся в зоне контактов сил отталкивания, обусловленных термодинамической несовместимостью полимеров. При образовании полиуретановой пленки на границе раздела ее с резиной создается межфазный слой, обусловленный не макромолекулярной, а сегментальной растворимостью. Слой упрочняется по мере увеличения сродства между контактирующими полимерами, поэтому, чем ближе параметр растворимости полимеров, тем выше адгезионные свойства.

Проанализировав значения параметров растворимости САН ($\delta=18,0(\text{МДж/м}^3)^{0,5}$) и ПУ ($\delta=19,1(\text{МДж/м}^3)^{0,5}$), был сделан вывод о том, что увеличение содержания САН в клеевой композиции уменьшает суммарное значение параметра растворимости δ , приближая его к значениям δ для БНКС-18 ($\delta=18,6(\text{МДж/м}^3)^{0,5}$).

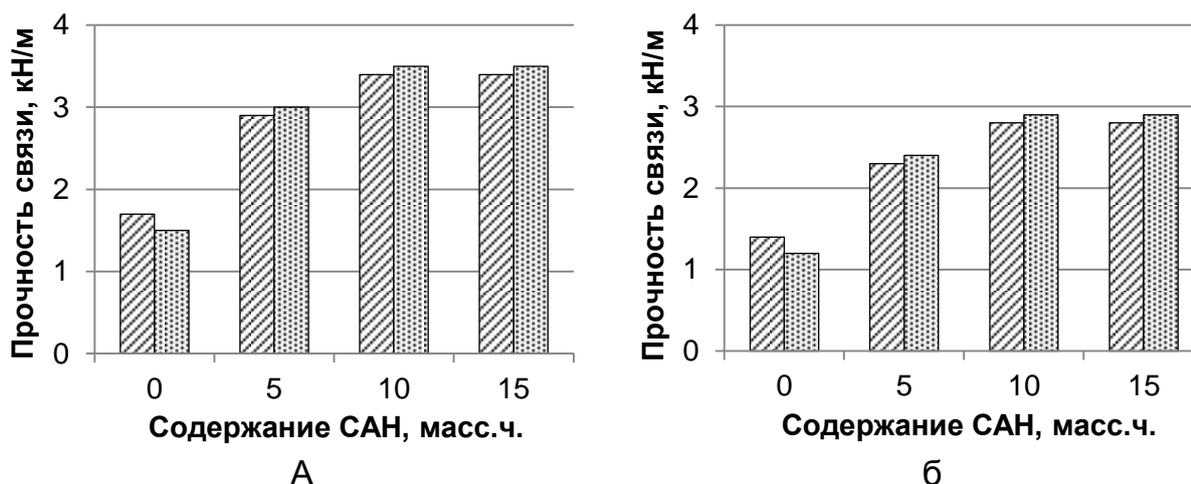


Рис. 10. Влияние типа субстрата на адгезионные свойства клеевой пленки: а) ЭА, б) МЭК (приведены испытания «сразу» после склеивания)

▨ – БНКС-28 АМН, ▩ – БНКС-18 АМН

Поэтому было проведено исследование прочности крепления резин на основе БНКС-18 АМН и БНКС-28 АМН клеем из ПУ и его смеси с САН.



Как видно из рис. 10, прочность крепления резины на основе БНК-28 АМН выше в случае использования в качестве основы клеевой композиции только полиуретана. Однако при добавлении САН адгезионная прочность становится выше при креплении резин на основе БНК-18 АМН.

Таким образом, анализ данных по определению адгезионной прочности резина – резина подтвердил предположение о более хорошем креплении резин на основе БНК-18 АМН адгезионной композицией на основе смеси полимеров.

Было установлено, что влияние термодинамического качества растворителя на прочность связи не зависит от типа субстрата. Наиболее ярко влияние качества растворителя проявилось при креплении ткань – ткань. Увеличение содержания САН практически не влияет на адгезионные свойства покрытия, сформированного из «плохого» с термодинамической точки зрения растворителя (ЭА) для ПУ. В случае «хорошего» с термодинамической точки зрения растворителя (МЭК), адгезионные свойства при введении САН ухудшаются (рис. 11).

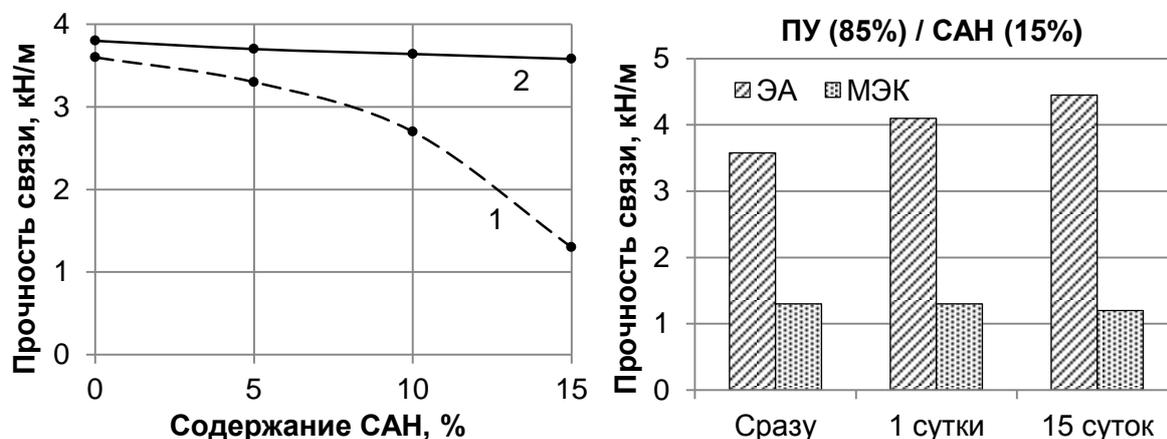


Рис. 11. Влияние рецептурно-технологических факторов на адгезионную прочность. Субстрат-х/б ткань (1 – МЭК, 2 – ЭА)

Следовательно, введение сополимера стирола с акрилонитрилом в растворные адгезионные композиции на основе полиуретана позволяет осуществлять крепление эластомерных материалов на основе БНК как со средним (28%), так и с малым (18%) содержанием НАК, а, значит, можно склеивать малополярные резины.

Полученные результаты позволяют выявить влияние термодинамического качества растворителя: в «плохих» – степень взаимодействия полимеров гораздо выше, чем в «хороших». Это может быть следствием того, что различные по качеству растворители создают иные структуры полимеров в растворе, сохраняющиеся после удаления растворителей. С точки зрения термодинамики «хороший» и «плохой» растворители различаются лишь различным взаимодействием их с полимером, вследствие этого различно и взаимодействие самих макромолекул друг с другом в растворе. Большая свернутость клубков макромолекул в «плохом» растворителе благоприятствует увеличению числа контактов не только между однородными, но и разнородными макромолекулами. Различное взаимодействие полимеров в растворе приводит к



различию в свойствах пленок и нетканых волокнистых материалов, полученных из раствора, поскольку частично сохраняется структура, имеющаяся в растворе.

Таким образом, выбор компонентов смесей полимеров и растворителя при переработке их через растворы позволяет в широком диапазоне регулировать комплекс физико-механических свойств исследованных пленочных и волокнистых материалов, создавая изделия с ценными потребительскими качествами.

Выводы

1. Осуществлено прогнозирование и оценка растворяющей способности органических жидкостей (ЭА, БА, Ац, МЭК, ТГФ, ДМФА) по отношению к исследованным полимерам (Ф-2М, Ф-42, Ф-26, Ф-32, Ф-62, СКФ-32, СКФ-26, СКФ-26/5, СКФ-26/7, СКФ-264/6, СКФ-264/7, САН, ПУ, БНК, ХПВХ).

2. Проведена оценка термодинамического качества растворителя по отношению к изучаемым полимерам путем определения характеристической вязкости. Были выявлены «хорошие» и «плохие» с термодинамической точки зрения растворители.

3. Определен параметр растворимости для САН, ПУ, Ф-42, Ф-32, СКФ-26/5, СКФ-26/7, СКФ-264/6, СКФ-264/7 расчетными и экспериментальными методами.

4. Осуществлено прогнозирование термодинамической и оценка технологической совместимости систем растворитель (1) – полимер (2) – полимер (3). Выявлены технологически совместимые пары полимеров в растворе.

5. С помощью построения диаграмм фазового состояния для систем растворитель (1) – полимер (2) – полимер (3) найден предел расслаивания, при переходе через границу которого, происходят процессы, существенно влияющие на морфологию волокон.

6. На основании вискозиметрических исследований разбавленных растворов тройных систем растворитель (1) – ПУ (2) – САН (3) и растворитель (1) – БНК (2) – ХПВХ (3) впервые разработаны количественные критерии характеризующие совместимость полимеров в растворе.

7. Исследована структура и свойства пленок на основе индивидуальных полимеров и их смесей, путем определения температуры стеклования систем Ф-42 – СКФ-26; Ф-42 – СКФ-26; Ф-42 – СКФ-32; Ф-42 – СКФ-32; САН – ПУ, в различных по термодинамическому качеству растворителях. Получены технологически совместимые пары.

8. Установлено влияние термодинамического качества растворителя на физико-механические свойства пленок смесей полимеров, полученных из раствора. Показано, что лучшие прочностные свойства наблюдаются у пленок, полученных из раствора в «плохом» с термодинамической точки зрения растворителе.

9. На основании анализа технологических свойств растворов и физико-механических свойств материалов впервые получен нетканый волокнистый материал из раствора смеси волокнообразующего полимера (САН, ХПВХ, Ф-42, Ф-26) и эластомера (ПУ, БНК, СКФ-26) с улучшенными физико-механическими



свойствами.

10. Выявлено влияние термодинамического качества растворителя на технологические свойства формовочных растворов из систем растворитель (1) – волокнообразующий полимер (2) – эластомер (3) и получаемых из них нетканых волокнистых материалов методом электроформования.

11. Выработаны требования к растворителю для формовочных растворов на основе Ф-42/СКФ-26; Ф-26/СКФ-26; САН/ПУ; ХПВХ/БНК.

12. Впервые в качестве основы адгезионных композиций предложена и исследована смесь ПУ и САН. Установлено влияние термодинамического качества растворителя на свойства адгезионных композиций на основе указанной смеси. Показано, что применение САН в клеях из ПУ позволяет понизить себестоимость конечного продукта на 20% без ухудшения эксплуатационных характеристик клеевых соединений.

Список основных работ по теме диссертации

1. Небрatenко М.Ю., Наумова Ю.А., Филатов Ю.Н. Органические растворители и свойства прядильных растворов // Вестник МИТХТ.-2008.-Т 3, №3.-С.31-38.

2. Небрatenко М.Ю., Наумова Ю.А., Филатов И.Ю., Филатов Ю.Н. Использование эластомерных добавок при получении волокнистых материалов // Нетканые материалы.-2009.-№2.-С.22-26.

3. Бокша М.Ю., Козлов В.А., Филатов Ю.Н., Наумова Ю.А. Исследование растворимости и совместимости фторполимеров в органических растворителях // XX юбилейный симпозиум «Проблемы шин и резинокордных композитов». – Москва, 2009. – т.1, С.205-207.

4. Бокша М.Ю., Филатов Ю.Н., Козлов В.А., Наумова Ю.А. Прогнозирование растворимости фторполимеров // Вестник МИТХТ.-2009.-Т 4, №6.-С.100-102.

5. Бокша М.Ю., Антипова М.М., Попова О.М, Наумова Ю.А. Исследование совместимости системы сополимер стирола и нитрила акриловой кислоты-полиуретан в растворах // Вестник МИТХТ.-2010.-Т 5, №5.-С.88-91.

6. Бокша М.Ю., Наумова Ю.А., Люсова Л.Р., Козлов В.А., Филатов Ю.Н. Определение параметра растворимости фторполимеров // Каучук и резина.-2010.-№4.-С.17-19.

7. Marianna Y. Nebratenko, Yuriy N. Filatov, Yulia A. Naumova, Ludmila R. Lusova, Dmitriy Y. Nebratenko, Aleksandr G. Boksha Research properties of polymer solutions and materials received from them // J. of International Scientific Publications: Materials, Methods & Technologies. – 2010.- Vol. 4.-Part 1.-p.440-453.

Тезисы докладов конференций

1. Небрatenко М.Ю., Люсова Л.Р. Физико-механические и адгезионные свойства резин на основе различных типов каучуков // XVI Менделеевская конференция молодых ученых: тез. докл. конф., Уфа, 2006г. – Уфа, 2006. С.85.

2. Небрatenко М.Ю., Люсова Л.Р., Филатов Ю.Н., Наумова Ю.А. Критерии выбора растворителя при переработке полимеров через растворы // VI ежегодная молодежной конференции ИБХФ РАН ВУЗЫ «Биохимическая физика»: тез. докл. конф., Москва, 2006г. – М., 2006. С.171–173.



3. Небратенко М.Ю., Филатов И.Ю., Филатов Ю.Н., Наумова Ю.А. Использование эластомеров в качестве добавок при получении волокнистых материалов // Международная конференция «VI Петряновские чтения»: тез. докл. конф., Москва, 2007г. – М., 2009. С.165–175.

4. Небратенко М.Ю., Филатов Ю.Н., Наумова Ю.А. Использование эластомеров в качестве добавок при получении волокнистых материалов // VII Международная молодежная конференция ИБХФ РАН-ВУЗы «Биохимическая физика»: тез. докл. конф., Москва, 2007г. – М., 2007. С.217–218.

5. Бокша М.Ю., Наумова Ю.Н., Филатов Ю.Н. Переработка смесей полимеров через раствор // IV Всероссийская научная конференция «Физикохимия процессов переработки полимеров» тез. докл. конф., Иваново, 2009. – Иваново, 2009. С.17.

6. Бокша М.Ю., Филатов Ю.Н., Наумова Ю.А. Исследование совместимости полимеров в присутствии и отсутствии растворителя, переработка смесей полимеров через раствор // IX Международная молодежная конференция ИБХФ РАН-ВУЗы «Биохимическая физика»: тез. докл. конф., Москва, 2009г.– М., 2009. С.51.

7. Бокша М.Ю., Наумова Ю.А., Филатов Ю.Н. Исследование свойств растворов фторполимеров и полученных из них материалов // III молодежная научно-техническая конференция «Наукоемкие Химические Технологии-2009»: тез. докл. конф., Москва, 2009г. – М., 2009. С.94.

8. Бокша М.Ю., Козлов В.А., Филатов Ю.Н. Влияние растворимости и совместимости фторполимеров в органических растворителях при формировании прядильных растворов // Всероссийская конференция «Физико-химические аспекты технологии наноматериалов, их свойства и применение»: тез. докл. конф., Москва, 2009г. – М., 2009. С.56.

9. Бокша М.Ю., Филатов Ю.Н., Козлов В.А., Люсова Л.Р., Наумова Ю.А. Переработка смесей полимеров через раствор. Влияние качества растворителя // Вторая всероссийская научно-техническая конференция «Каучук и резина – 2010»: тез. докл. конф., Москва, 2010г. – М., 2010. С.82–83.

Патент

1. Патент на изобретение РФ №2357785, МПК⁷ В01D039/16, А62В023/02. Фильтрующий материал, способ его получения и изделие на его основе / Филатов Ю.Н., Филатов И.Ю., Небратенко М.Ю. // Бюлл. изобр. – № 16. – 10.06.2009.

