

ЛИТЕРАТУРА

1 Иванов, А.М., Алгазинов, К.Я., Мартинец, Д.В. Строительные конструкции из полимерных материалов./А.М. Иванов..и др. М: Высшая школа, 1978. –22 с.

2 Макаров, В.М., Дроздовский, В.Ф. Использование амортизационных шин и отходов производства резиновых изделий./В.М. Макаров и др. Л.: Химия, 1986. – 249 с.

3 Платонов, А.П. Физико-химические основы материаловедения в строительстве/А.П. Платонов Л.:ЛИСИ, 1990. – 72 с.

4 Мороз В.А., Русецкий В.В., Долинская Р.М., Щербина Е.И., Пасько В.Б., Максимова В.П., Забашта А.И., Марусова С.Н., Рунович В.И., Александрович А.Р. Резиновая смесь для изготовления полнопрофильных изделий./Патент Российской Федерации №2172750. –2003. – .Б.И. № 4. – С.134.

5 Мороз В.А., Русецкий В.В., Долинская Р.М., Щербина Е.И., Пасько В.Б., Максимова В.П., Забашта А.И., Марусова С.Н., Рунович В.И., Александрович А.Р. Резиновая смесь для изготовления полнопрофильных изделий./ решение о выдаче патента на изобретение Республики Беларусь от 5 февраля 2003г. № а 19991003. .

УДК 678.074

М.В. Журавлева, аспирант ; Т.А. Жарская, доц.,канд.техн.наук ;
Н.Р.Прокопчук, зав.каф., член-корр. НАН Беларуси,
проф., д-р хим.наук ; Э.Т.Крутько, проф., д-р техн. наук
(БГТУ, г.Минск)

РЕСУРСОБЕРЕГАЮЩИЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ПОЛИАМИДА-6

Одним из эффективных путей целенаправленного регулирования свойств промышленно выпускаемых полиамидов является их химическая модификация полифункциональными реакционноспособными соединениями [1]. Наличие в макромолекулах полиамида карбоксильных, амидных и аминогрупп групп, способных взаимодействовать с полифункциональными мономерными и олигомерными модификаторами, дает возможность получения материалов на их основе, обладающих свойствами сшитых полимеров. Так, установлено, что имидосодержащие соединения, в частности N,N'-бис-малеинимиды, являются эффективными модификаторами многих полимеров, в том числе и полиамидов [2]. Сведения же об использовании в качестве модификаторов N,N'-бис-малеинамидокислот в научной и патентной литературе не обнаружены.

Цель данной работы заключалась в изучении возможности получения композиций на основе алифатического полиамида-6 (ПА-6), промышленно производимого на ОАО «Гродноазот» (г. Гродно, Республика Беларусь) (ОСТ 6-06-09-93) и промежуточного продукта синтеза N,N' -метафенилен-бис-малеинимида (ФБМИ) – N,N' -бис-малеамидокислоты мета-фенилендиамин (ФБМАК).

Синтез ФБМАК осуществляли взаимодействием эквимольных количеств мета-фенилендиамин с малеиновым ангидридом при 20–25°C путем постепенного прибавления к раствору диамина в минимальном количестве растворителя – диметилформамида стехиометрического количества малеинового ангидрида. Для получения соответствующего бис-малеинимида проводили вторую стадию (имидазацию) бис-амидокислоты нагреванием ее в имидазирующей смеси, состоящей из уксусного ангидрида и ацетата натрия в соотношении 2,5 : 0,5 моль на моль бис-амидокислоты при 70–90°C в присутствии предложенного нами борорганического катализатора. По окончании имидазации (примерно через 2,5 часа нагревания) ФБМИ выделяли и перекристаллизовывали из смеси этилового и *n*-пропилового спиртов, взятых в соотношении 1 : 1. Необходимо отметить, что выход промежуточного продукта – ФБМАК на первой стадии синтеза составляет 85–90%, а конечного продукта после имидазации (ФБМИ) 60–70%. Температура плавления синтезированного N,N' -метафенилен-бис-малеинимида составляла 203°C, что соответствовало литературным данным [3]. ФБМАК при нагревании в процессе определения температуры плавления переходит в ФБМИ и температура плавления этого соединения четко не фиксируется.

Для изучения структуры модифицированного полиамида-6, процессов, происходящих в системе полимера при модификации, а также оценки полноты расходования реакционноспособных групп ФБМАК при взаимодействии с амино- и амидными функциональными группами ПА-6 в ходе формирования трехмерной структуры при нагревании образцов проводили ИК спектроскопическое исследование с использованием ИК Фурье спектрометра Nicolet 7101 (США) в диапазоне 4000–300 см^{-1} , разрешение 1 см^{-1} [4]. Кроме того, возможность формирования межмолекулярных сшивок подтверждали методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Спектры ЭПР снимали с использованием модифицированного спектрометра РЭ-1306 с компьютерным обеспечением. Процесс нагревания полиамидных композиций, модифицированных ФБМАК, осуществляли в резонаторе спектрометра в интервале температур 20–250 °С. Перед регистрацией спектров образцы охлаждали до комнатной температуры. В качестве

внешнего стандарта использовали MnO , содержащий ионы Mn , в качестве метки – нитроксильные радикалы.

Сравнительный анализ ИК спектров поглощения полученных в безвоздушной среде композиций ПА-6 и ФБМАК различного состава (5-10 мас.% модифицирующей добавки ФБМАК) в расплаве полимера с последующим прогревом образцов при 150-210° С, показал, что для модифицированных полимерных систем наблюдается снижение оптической плотности полос поглощения в области 1647 см^{-1} , характерных для амидных групп. Вероятно, в процессе химической модификации ПА-6 бис-амидокислотой, также как и при модификации его соответствующим бис-имидом протекают реакции, приводящие как к увеличению молекулярной массы ПА-6, за счет взаимодействия карбоксильных групп бис-амидокислоты модификатора с концевыми аминогруппами полиамида, так и за счет образования межцепных сшивок за счет раскрытия двойных связей образующегося в процессе термообработки при 150–200°С образцов полиамидных композиций. При этом не исключается и гомополимеризация ФБМИ, что обусловлено способностью двойных связей в ФБМИ активироваться соседними карбонильными группами имидного цикла и раскрываться при взаимодействии с соединениями, содержащими подвижный атом водорода.

Эти процессы в совокупности приводят к изменению надмолекулярной структуры ПА-6, обуславливая улучшения механических, термических и адгезионных свойств полимера [2].

При практическом использовании ФБМАК весьма существенное значение могут иметь их термохимические характеристики. В этой связи представлялось необходимым и целесообразным изучить термохимические характеристики ряда БМАК различного строения методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Было замечено, что на кривых ДСК для всех изученных БМАК, снятых в температурном интервале 20–400°С при скорости подъема температуры 10°С/мин, четко воспроизводятся два пика, эндотермический – соответствует процессу плавления образующегося при прогреве соответствующего БМИ, а экзотермический – процессу раскрытия двойных связей. При этом положение пиков на температурной шкале соответствующих процессов зависит от химического строения соединений. Судя по величинам энтальпий раскрытия двойных связей, исследованные соединения по своим термохимическим характеристикам и, вероятно, по реакционной способности в реакциях, протекающих с раскрытием двойных связей, различаются незначительно. В связи с этим оправдано использование в качестве модифицирующего компо-

нента алифатических полиамидов ФБМАК вместо ФБМА на основании того, что этот компонент (МФБИ), а соответственно и МФБАК, как его промежуточный продукт, выпускаются в промышленных условиях и широко используются для производства большого ассортимента термостойких композиционных материалов, а также для повышения адгезии корда к резиновой массе при изготовлении различного вида шин для автомобильной промышленности.

Исследование термостойкости осуществляли с помощью дифференциального термического и термогравиметрического анализа, проводимого на дериватографе системы Паулик – Паулик – Эрдей типа ОД-103 с регистрацией на фотобарабан. Среда испытания – воздух. Навеска образца 200 мг, скорость нагревания в диапазоне 20–500°C – 5 град/мин. Энергия активации термоокислительной деструкции полимера Ед рассчитывалась по методу Бройдо [5] по данным динамической термогравиметрии, полученным на термоаналитической установке, модуле ТА-400, фирмы Mettler Toledo (Швейцария) в интервале температур 330–400°C. Калибровку прибора проводили по индиевому стандарту.

Лабораторные образцы полиамидных пленок толщиной 15–20 мкм отливали из растворов ПА-6 в муравьиной кислоте. Образцы получали также методом литья под давлением. Определения разрывной прочности образцов осуществляли методом растяжения по ГОСТ 112–80, на разрывной машине Т 2020 ДС 10 SH (Alpha Technologies UK, США) при комнатной температуре и скорости перемещения захватов 100 мм/мин. Судя по результатам измерений разрывной прочности образцов, формируемая на стадии термической обработки полиамидных композиций сетчатая структура алифатического полиамида-6 за счет реакционноспособных групп ФБМАК (содержание в композиции 5–10 мас. %) и функциональных групп ПА-6 предопределяет более высокие показатели термостойкости (температура термоокислительной деструкции Тд возрастает на 10–15°C) и деформационно-прочностных свойств (прочность при разрыве возрастает почти на 10 МПа у исходных модифицированных образцов, составляя 64,0–68,0 МПа) по сравнению с немодифицированным ПА-6 (59,0 МПа) и сравнима с ПА-6, модифицированным бис-малеинимидом (ФБМИ). Важно отметить, что ФБМАК, также как и ФБМИ оказывает термостабилизирующее действие на полиамид-6 при различных температурно-временных экспозициях образцов полимерных композиций. Расчет энергии активации термоокислительной деструкции полученных образцов (Ед) также свидетельствует о формировании в структуре матрицы полиамида-6 поперечных сшивок за счет модифицирую-

щих добавок МФБАМ и МФБИ, возрастая в зависимости от содержания модификатора ФБМАК от 135 до 148 кДж/моль.

ЛИТЕРАТУРА

1 Г. Хапугалле, Н. Р. Прокопчук, В. П. Прокопович, И. А. Климовцова / Новые термостабилизаторы полиамида -6 // Весці НАН Б. Сер.хім.наук. – 1999.– № 1, с.114–119.

2 О модифицирующем действии N,N'-бис-имидов ненасыщенных дикарбоновых кислот на алифатические полиамиды / В. В. Биран [и др.]. // Доклады АН БССР. – 1983. – Т. 27, № 8. – С. 717–719

3 Синтез N,N'-бис-имидов ненасыщенных циклоалифатических дикарбоновых кислот / А.И. Воложин [и др.] // Вес. АН БССР. Сер. хім. навук. – 1974. – № 1. – С. 98–100.

4 Наканиси, К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений / К. Наканиси. – М.: Мир, 1965. – 216 с.

5 Прокопчук, Н. Р. Исследование термостойкости полимеров методом дериватографии // Вес. АН БССР. Сер. хім. навук. –1984. – № 4. – С. 119–121.

УДК 678.8

С.Н. Каюшников, зам. ген. директора (ОАО «Белшина», г. Бобруйск);

Н.Р. Прокопчук, член-корр. НАН Б, проф., д-р хим. наук;

Ж.С. Шашок, доц., канд. техн. наук;

К.В. Вишневский, ст. преп., канд. техн. наук (БГТУ, г. Минск)

КОМПОЗИЦИОННЫЙ АКТИВАТОР ВУЛКАНИЗАЦИИ В СОСТАВЕ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Независимо от назначения, конструкции, технологических особенностей изготовления все резиновые изделия подвергаются вулканизации, сущность которой заключается в тепловом воздействии на материал в течение определенного временного интервала при заданном внешнем давлении. Современное производство крупнотоннажных видов изделий построено на применении интенсивных методов, следствием чего является приближение температурного режима смешения и переработки резиновых смесей к температурам вулканизации. По этой причине вулканизирующая группа должна быть подобрана так, чтобы при выполнении операций получения и переработки резиновых смесей полностью исключалась преждевременная вулканизация, а на стадии вулканизации процесс образования поперечных связей происходил с высокой скоростью [1]. Вулканизирующая система обычно включает вулканизирующий агент, первичные и вторичные ускорители, активаторы вулканизации [2]. Применение активаторов вместе с ускорителями позволяет оказывать влияние не только на сам