

В отсутствие ускорителей вулканизации порообразователи вызывают увеличение скорости присоединения серы. Наибольшее влияние на скорость присоединения серы оказывает уменьшение ее содержания. Проведенные исследования показали, что введение порообразователя в резиновую смесь весьма существенно сказывается на времени достижения оптимума вулканизации.

Таким образом, результаты исследований порообразователей: азодикарбонамид, диазоаминобензол, N,N' -динитрозопентаметилентетрамин и 2,2'-азо-бис-изомаляной кислоты динитрил позволяют считать их перспективными для изготовления пористых изделий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Берлин А.А., Шутов Ф.А. Упрочненные газонаполненные пластмассы. - М.: Химия, 1980.
2. Ключков В.И., Рыжков В.Л. Производство пористых изделий из эластомеров. - Л.: Химия, 1984.
3. Чуркин Л.Н., Соловьева Г.А., Ключков В.И. Использование 4-нитрозо- N -гидрокситриазенов для получения пористых резин // Журнал прикл. химии. - 1993. - Т. 66, №4. - С. 946-949.
4. Большаков С.С., Гурвич А.Я., Бадамов Т.П. Применение азодикарбонамида для получения пористых резин // Произв. шин, РТИ, АТИ. - 1978. - №2. - С. 6-8.
5. Маслова И.П., Пугачева Л.А. Получение и применение вспенивающих агентов для полимерных материалов в СССР и за рубежом. - М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1967.
6. Шопитская Н.А., Соломатин А.В., Каплун М.Г. N -ацетиламинобензол - новый порофор, вулканизирующий каучуки СКМС-30РП и СКИ-3 // Каучук и резина. - 1980 - №6. - С. 24-25.

УДК 678.742

Е.П. Булдык, аспирант

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПОЛИОЛЕФИНОВ

The effect of an ultradispersive fillers on the properties of polyolefines are proposed in the article.

Полимерные композиционные материалы являются одним из наиболее важных и широко используемых классов современных конструкционных материалов. Полиолефины стали одним из основных типов синтетиче-

ских полимерных материалов. Поэтому интерес к их разработке и использованию постоянно возрастает как в нашей стране, так и за рубежом [1].

Полиолефины обладают весьма ценным комплексом свойств, однако зачастую те особенности структуры, которые обуславливают эти ценные свойства, оказываются одновременно причиной, препятствующей тому или иному специфическому применению материала. Модифицирование полиолефинов и призвано чаще всего некоторым изменением структуры воздействовать в заданном направлении на часть свойств материала при возможном сохранении комплекса остальных свойств. Так, введением наполнителя (модификатора) в матричный полимер возможно изменять условия кристаллизации, характер надмолекулярных образований, подвижность сегментов, находящихся в упорядоченной и неупорядоченной областях полимера, размеры надмолекулярных образований и их распределение. А это, в свою очередь, существенно изменяет физико-механические характеристики гетерогенных систем, которыми являются наполненные полимеры, и определяет методы и параметры их переработки [2].

Модифицирование полимеров дисперсными наполнителями является перспективным способом воздействия на материал с целью улучшения их свойств. До настоящего времени влияние ультрадисперсных наполнителей (модификаторов) на структуру и свойства термопластичной матрицы изучено крайне мало. Особый интерес вызывает выявление закономерностей изменения структуры и свойств композиционных материалов при введении небольших количеств (до 1%) тонкодисперсных наполнителей, а также корреляции свойств от рецептурных и эксплуатационных факторов.

Поэтому постановка такой исследовательской работы является актуальной с научной и практической точек зрения.

Анализ литературных и патентных источников показывает, что много аспектов, связанных как со свойствами матричного полимера, так и особенностями структуры созданных на его основе композитов, остается неизученными.

Цель проведения данной исследовательской работы – установить закономерности изменения свойств и структуры конструкционных термопластов, модифицированных ультрадисперсными наполнителями, в зависимости от содержания модификатора и воздействия эксплуатационных факторов, а также разработать композиционный материал с заданными функциональными характеристиками.

В эксперименте мы использовали ПО: полиэтилен низкого давления (ПЭНД) марки 277-03 (ГОСТ 16338-85), полиэтилен высокого давления (ПЭВД) марки 16204-020 (ГОСТ 16337-85), полипропилен (ПП) марки 2102 (ТУ 6-05-1756-78), сополимер этилена с винилацетатом (СЭВА) марки 11607-040 (ТУ 6-05-1636-78).

В качестве функциональной добавки исходных ПО применяли синтетический углерод (ультрадисперсные алмазы (УДА)) с удельной поверхностью $(300 \pm 30) \text{ м}^2/\text{г}$ с размером частиц УДА первичных микрокристаллов (4-8) нм. Частицы УДА имеют округлую изометрическую форму без выраженной кристаллической огранки.

Исследовали следующие свойства полученных композиционных материалов: прочность при растяжении, относительное удлинение при разрыве, твердость по Бринеллю, истираемость.

Полиолефиновые композиции готовили методом механического смешения исходных ПО с модификаторами. Образцы для испытаний получали методом литья под давлением. Содержание наполнителей в композициях варьировали в пределах от 0,01 до 1,00 мас %.

В ходе эксперимента прочность при растяжении и относительное удлинение при разрыве определяли на универсальной разрывной машине типа Р-0,5. Твердость по Бринеллю определяли с помощью прибора AS-III (КМ-02). Испытания проводили на стандартных образцах.

Влияние вводимых в полимер наполнителей на свойства полимера и образующейся композиции при введении наполнителей определяется тем, что, во-первых, наполнители влияют на процесс формирования структуры полимера, во-вторых, их присутствие в уже сформированном полимерном материале сказывается на его поведении при различных воздействиях. Все это зависит от размера, формы, состояния поверхности, концентрации частиц наполнителя и их распределения по размерам (полидисперсностью), характера их упаковки, характера распределения их в полимерной матрице, а также химической природы, фазового и физического состояния последней.

Наполнители при разных концентрациях могут по-разному влиять на структуру полимеров. При малых содержаниях они проявляют себя в основном как искусственные зародыши структурообразования (ИЗС), при больших оказывают на структуру и свойства полимера сложное влияние [3]. При концентрации порядка 0,1% наполнители способствуют образованию в полимере большого числа центров кристаллизации, повышают ее скорость. Известно, что дальнейшее увеличение концентрации наполнителей до 40% приводит к тому, что процесс образования более совершенных надмолекулярных структур становится еще более затруднительным [4]. Это обусловлено тем, что при больших концентрациях наполнителей полимер в основном находится в виде тонких прослоек между частицами.

Из рис.1 видно, что максимальным значением прочности обладают композиции, содержащие графит в количестве 0,01% в случае ПЭВД, ПЭНД, ПП и в количестве 0,03% в композициях с СЭВА.

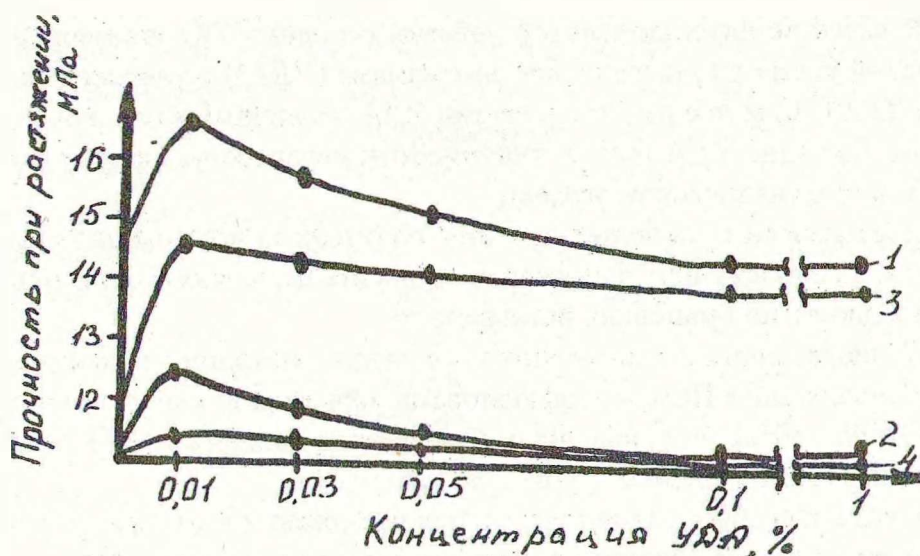


Рис.1. Зависимость прочности при растяжении композиций от концентрации УДА: 1. ПП; 2. ПЭВП; 3. ПЭНП; 4. СЭВА.

С характером надмолекулярных образований в кристаллических полимерах в присутствии наполнителей связан также и механизм разрушения полимера (развитие трещин, адгезионный или когезионный характер разрушения, определяемый также концентрацией наполнителя, и др.).

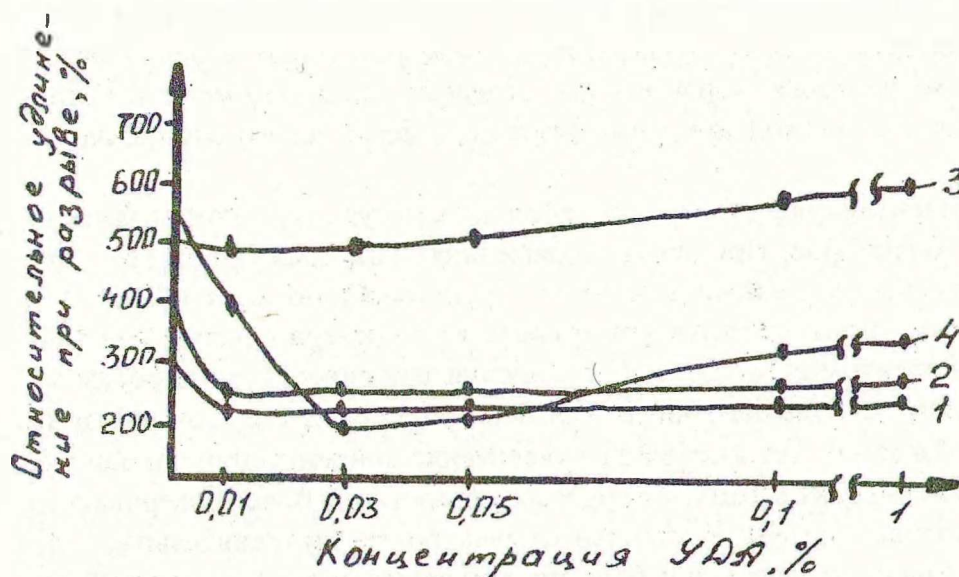


Рис.2. Зависимость относительного удлинения композиций от содержания УДА: 1. ПП; 2. ПЭВП; 3. ПЭНП; 4. СЭВА.

Одновременно с увеличением прочности образцов при введении модификаторов наблюдается снижение эластичности и уменьшение относительного удлинения при разрыве. После достижения минимального значения удлинения при разрыве начинает возрастать (рис.2).

Первоначально небольшое снижение относительного удлинения связано с тем, что упрочнение полимера (до достижения оптимума) сопровождается увеличением размера кристаллов. Образование более крупных кристаллов приводит к снижению длины проходных цепей в неупорядоченных участках, уменьшению гибкости этих цепей. Поэтому наряду с увеличением прочности происходит некоторое снижение относительного удлинения при разрыве. Дальнейшее увеличение удлинения при концентрации графита более 0,01% для ПЭ и 0,03% для СЭВА связано с тем, что вводимый наполнитель распределяется между надмолекулярными структурными образованиями, облегчая перемещение агрегатов макромолекул, делая материал более эластичным.

Изменение абразивных свойств материала при введении наполнителей можно проследить по рис.3.

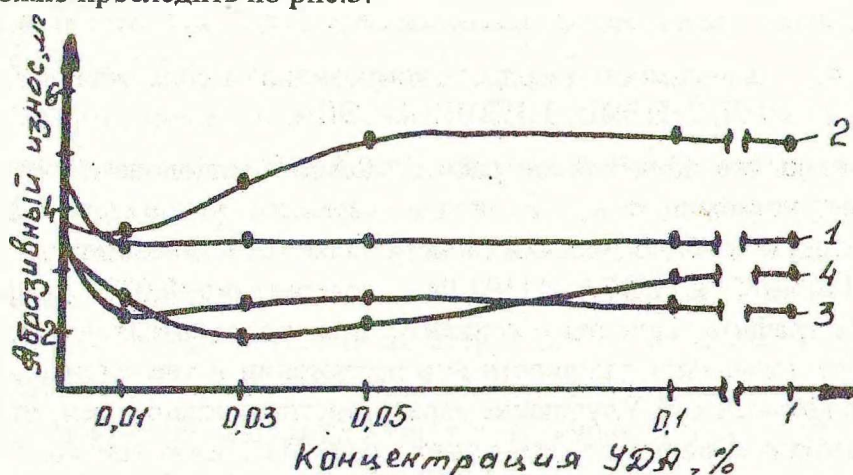


Рис.3. Зависимость абразивного износа композиций от концентрации УДА: 1. ПП; 2. ПЭВП; 3. ПЭНП; 4. СЭВА.

Эти изменения обусловлены тем, что увеличивается доля наполнителя, скапливающегося при кристаллизации в неупорядоченных частях полимера. Если эти частицы велики по сравнению с неупорядоченными частями, то они просто влияют на них всей своей поверхностью, затрагивая несколько таких областей, а также кристаллические участки, на которые они влияют меньше. При этом наполнитель взаимодействует в той или иной степени с полимером. В зависимости от силы этого взаимодействия происходит различное по степени дальнейшее уменьшение гибкости уча-

стков макромолекул, взаимодействующих с поверхностью частиц наполнителя, которое может достигнуть значений, меньше оптимальных.

На рис.4 представлены данные о твердости полученных композиционных материалов.

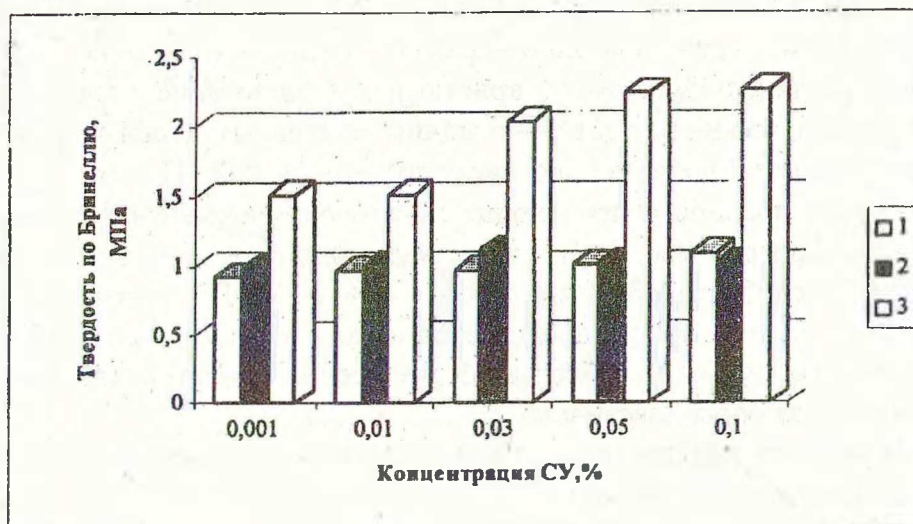


Рис.4. Зависимость твердости композиций от содержания УДА: 1. ПП; 2. ПЭВП; 3. ПЭНП; 4. СЭВА.

В результате проделанной работы можно предположить, что оптимальными композициями, с точки зрения улучшения физико-механических и трибологических свойств являются композиции на основе СЭВА 11306-075 и СЭВА 11607-040, содержащие 0,03% графита и ПО+0,01% графита. При этих концентрациях наполнителя наблюдается наибольшее повышение прочности при растяжении и увеличение износостойкости композиций. Улучшение характеристик связано с тем, что в таких количествах наполнитель выступает в роли ИЗС, он концентрируется в кристаллической фазе полимера, приводя к его упрочнению. Наполнитель влияет также на плотность упаковки надмолекулярных структур. Плотность упаковки сферолитов в наполненном полимере больше, если наполнитель способствует структурообразованию. В противном случае вокруг его частиц возникает дефектная структура рыхлой упаковки.

Таким образом, в результате исследования влияния содержания тонкодисперсного графита на физико-механические и триботехнические свойства, можно сделать вывод, что УДА оказывает комплексное действие на свойства полимерных материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Соломко В.П. Наполненные кристаллизующиеся полимеры. – Киев: Наукова думка, 1980.

2. Сирота А.Г. Модификация структуры и свойств полиолефинов. – Химия, Ленинградское отделение, 1974.
3. Липатов Ю.С. Физико-химия наполненных полимергов. – Киев: Наукова думка, 1967.
4. Недорезова П.М., Цветкова В.И. Влияние дисперсности графита и нитрида бора на свойства полимеризационно наполненных композиций на основе полипропилена // Высокомолекулярные соединения, серия А, 1997. Том 39, № 3. - С. 462-467.

УДК 547.422

Т.С. Селиверстова, доцент;
Н.М. Кузьменок, доцент;
А.М. Звонок, профессор

СИНТЕЗ 5-МЕТИЛ-1,2-ЭПОКСИГЕКСАНОНА-3

Two unsaturated ketones were obtained by the aldol-crotonic condensation of methyl-*iso*-butylketone with formaldehyde. A base-catalyzed epoxidation of less substituted unsaturated ketone gives 5-methyl-1,2-epoxyhexanone-3.

Ненасыщенные кетоны и полученные на их основе оксираны являются реакционно-способными соединениями, которые нашли широкое использование в синтезе разнообразных карбо- и гетероциклических соединений, обладающих биологической активностью [1].

Целью данной работы являлась разработка препаративных методик синтеза новых представителей ненасыщенных кетонов путем альдольно-кродоновой конденсации метилизобутилкетона с формальдегидом с последующим эпексидированием их в соответствующие оксираны, что позволит расширить ассортимент ненасыщенных эпексикетонов.

Установлено, что конденсация параформальдегида с метилизобутилкетонем в условиях щелочного катализа приводит с выходом 40% к смеси двух -кетолов - 1-гидрокси-5-метилгексан-3-она I и 4-гидрокси-3-изопропилбутан-2-она II: