

На правах рукописи

Рылова Мария Валерьевна

**СОПОЛИМЕРЫ ДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНА И ЭЛЕМЕНТНОЙ
СЕРЫ С ПОНИЖЕННОЙ СУЛЬФИДНОСТЬЮ: МЕХАНИЗМ
ОБРАЗОВАНИЯ, СТРОЕНИЕ И ВОЗМОЖНЫЕ ОБЛАСТИ
ПРИМЕНЕНИЯ**

02.00.06 - Высокомолекулярные соединения

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Казань - 2004

Работа выполнена на кафедре технологии синтетического каучука
Казанского государственного технологического университета

Научный руководитель: доктор химических наук,
профессор Самуилов Яков Дмитриевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
профессор Харлампиди Харлампий
Эвклидович

кандидат технических наук, старший
научный сотрудник Хасаншин Рустем
Алмазович

Ведущая организация: Институт органической и физической
химии им. А.Е. Арбузова КНЦ РАН

Защита состоится «16» июня 2004г. в 9 часов на заседании
диссертационного совета Д 212.080.01 при Казанском государственном
технологическом университете по адресу:
420015, г. Казань, ул. К. Маркса, 68.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке
Казанского государственного технологического университета.

Автореферат разослан 6 мая 2004 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат технических наук, доцент



Н.А. Охотина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы.

Серосодержащие полимеры с полисульфидными связями находят широкое применение в промышленности как исходные компоненты для получения герметиков, термоэластопластов, резин. Существующие в настоящее время промышленные способы получения тиосодержащих полимеров являются, как правило, многостадийными. Они часто сопровождаются образованием большого количества отходов.

Среди известных способов получения полисульфидных олигомеров перспективным является прямая сополимеризация серы с непредельными соединениями. Этот метод не сопровождается образованием отходов, является одностадийным процессом, кроме этого способствует решению существующей в настоящее время мировой проблемы по утилизации скопившихся объемов элементной (газовой) серы.

Целью настоящей работы являлось получение полисульфидных олигомеров сополимеризацией серы с непредельными соединениями и поиск областей применения полученных сополимеров. Для выполнения поставленной цели решались следующие задачи:

- определение типа непредельных соединений, способных вступать в сополимеризацию с элементной серой;
- выяснения механизма сополимеризации;
- изучение строения и свойств сополимеров серы.

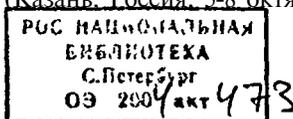
Научная новизна работы:

В реакцию сополимеризации с элементной серой вступают непредельные соединения с повышенной электронодонорностью. Установлено, что в ходе взаимодействия дициклопентадиена с серой первоначально образуются циклические полисульфиды с различным количеством атомов серы. Изменение соотношения исходных реагентов и использование радикального инициатора влияет на степень полисульфидности получаемых олигомеров. Предложены механизмы протекания обсуждаемых процессов, изучено строение сополимеров дициклопентадиена и серы.

Практическая ценность:

Предложены сферы практического использования сополимеров дициклопентадиена и серы с пониженной сульфидностью. Показана возможность применения сополимера, содержащего 49,3% мас. серы для получения резин на основе каучуков СКИ-3, СКН-40; герметиков марок УТ-34, УТ-32, ЛМ-0,5 на основе полисульфидных тиоколов и серных цементов.

Апробация работы. Полученные в работе результаты докладывались на Всероссийской научно-технической конференции «Композиционные материалы в авиационной и народном хозяйстве» (Казань, Россия, 5-8 октября



2000 г.), Всероссийской конференции молодых ученых «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Саратов, Россия, 2001г.), Всероссийской конференции «II Кирпичниковские чтения «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений»» (Казань, Россия, 2001г.), IX Российской научно-практической конференции «Резиновая промышленность: Сырье, материалы, технология» (Москва, Россия, 2002г.), VIII Международной конференции по химии и физико-химии олигомеров «Олигомеры-2002» (Москва-Черноголовка, Россия, 2002г.), Всероссийской конференции «Производство и применение эластомерных материалов в строительстве» (Казань, Россия, 2002г.), Юбилейной научно-методической конференции «III Кирпичниковские чтения» (Казань, Россия, 2003г.), ежегодных научных сессиях Казанского государственного технологического университета (2000,2001,2002гг.).

По теме диссертации опубликовано 11 научных работ, из них 4 в статьи в журналах «Вестник Казан, технол. ун-та.», «Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения» и 3 - в сборниках статей.

Структура и объем диссертации. Работа изложена на 153 стр., состоит из введения, четырех глав, выводов, включающих 32 таблицы, 20 рисунков и список литературы из 160 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследования служили непредельные соединения, такие как малеиновый ангидрид, диметилфумарат, метилакрилат, метилметакрилат, метакриловая кислота, эндиковый ангидрид, дициклопентадиен а также олигомеры, полученные сополимеризацией элементной серы (ГОСТ 127-76) и дициклопентадиена (ТУ 2416-024-05766801-94) с различным содержанием серы. В качестве радикального инициатора использовался тетраметилтиурамдисульфид (тиурам Д) - ГОСТ 740-76Е. Изучение продуктов взаимодействия дициклопентадиена с серой проводили с помощью ЯМР ¹H-спектроскопии на приборе "Gemini - 200" с рабочей частотой прибора 200 Гц. ИК - спектры были получены на Инфракрасном Фурье - спектрометре PERKIN ELMER 16 PC FT - IR с разрешающей способностью $\leq 2 \text{ см}^{-1}$.

Масс-спектры начальных стадий взаимодействия дициклопентадиена с серой сняты на масс-спектрометре фирмы «Finnigan» при энергии электронов 70 эВ, токе электронов 0,1 мА.

Характеристики молекулярно-массового распределения синтезированных сополимеров определялись методом гелепроникающей хроматографии на приборе GPCV-2000 фирмы "Waters" (США).

Характеристики термостабильности полученных композиций изучались на дериватографе системы Paulik-Paulik-Erdey.

Полученные сополимеры были введены в состав композиций на основе синтетического полиизопренового каучука СКИ-3 (ГОСТ 14925-79), бутадиен-нитрильного каучука СКН-40 (ГОСТ 7738-79Е), полисульфидных каучуков (тиоколов) ТУ 38.50309-93. Физико-механические и другие характеристики полученных материалов определяли в соответствии с требованиями действующих государственных стандартов.

2. Тип непредельных соединений и их способность вступать в термические реакции сополимеризации с элементарной серой

Сополимеризация непредельных соединений, тиранов с элементарной серой в настоящее время превращается в метод получения серосодержащих полимеров. Обычно эти реакции проводятся в условиях анионной полимеризации. В ряде случаев удается осуществить термическую сополимеризацию элементарной серы с рядом алкенов. Технология термической полимеризации является существенно более простой, чем анионной. Получаемые таким образом сополимеры находят применение в качестве агентов вулканизации ненасыщенных каучуков.

В реакциях сополимеризации с элементарной серой обычно используют непредельные соединения, не содержащие полярные группы. Например, стирол, дициклопентадиен легко и экзотермично реагируют с элементарной серой. Между тем наличие полярных групп способно было бы улучшить физико-механические свойства сополимеров.

Эти соображения побудили нас к исследованию реакций термической сополимеризации элементарной серы с рядом функционализированных соединений, таких, как малеиновый ангидрид, диметилфумарат, метилакрилат, метилметакрилат, метакриловая кислота, эндиковый ангидрид.

Оказалось, что в выбранных условиях ни одно из рассматриваемых соединений не вступает в реакцию.

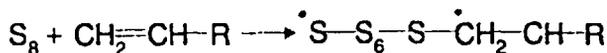
Вставал вопрос о причинах химической инертности данных соединений в превращениях с серой.

Особенностью серы является то, что она проявляет высокие электроноакцепторные свойства (средство к электрону 2,06 эВ) и пониженные электронодонорные (потенциал ионизации 10,42 эВ). Из этих данных следует, что сера должна предпочтительно взаимодействовать с соединениями электронодонорного характера. Поскольку, все выбранные нами непредельные соединения содержали у кратной связи электроноакцепторные заместители, обуславливающие их пониженную электронодонорность и повышенную элект-

троноакцепторность, то становится понятна их химическая инертность во взаимодействии с элементарной серой.

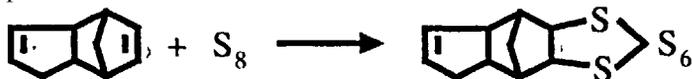
Однако при интерпретации реакционной способности непредельных соединений во взаимодействии с элементарной серой недостаточно учитывать одни лишь их донорные свойства, а необходимо также учитывать легкость разрушения их π-связей, что обычно осуществляется в рамках теории энергий локализации. Имеющиеся экспериментальные calorиметрические данные свидетельствуют, что прочность двойной углерод - углеродной связи в эндиковом ангидриде приблизительно на 10 ккал/моль выше, чем в дициклопентадиене. Последнее обстоятельство позволяет понять причину инертности эндикового ангидрида в превращениях с серой.

Если исходить из представлений о том, что сера реагирует с непредельными соединениями по радикальному механизму, который включает образование как S- так и C -центрированных радикалов, и что C-центрированные радикалы легко атакуют двойную связь, то появляется новая возможность вовлечения электроноакцепторных непредельных соединений в реакцию сополимеризацию с элементарной серой. Для этого в реакционную массу вводился вспомогательный электронодонорный мономер, который легко реагирует с серой. Возникающие в ходе этого взаимодействия C-центрированные радикалы должны были присоединиться к упомянутым выше электроноакцепторным алкенам.



Мы изучили термическую сополимеризацию стирола и элементарной серы в присутствии диметилфумарата и метилметакрилата. Оказалось, что даже в присутствии электронодонорного мономера, электроноакцепторные соединения не вступают в реакцию.

Полученный результат свидетельствует о том, что либо C-центрированные радикалы гораздо быстрее улавливаются элементарной серой или возникающими в ходе реакции полисульфидами, чем электроноакцепторными алкенами, либо механизм реакции сложнее и он не включает в себя стадию образования C-центрированных радикалов. Эта ситуация возможна, если допустить образование на первой стадии взаимодействия дициклопентадиена с серой октатиеканов:



Особенностью октатиеканов является неравноценность связей сера-сера. Поскольку в октатиеканах наиболее длинная, и поэтому наименее прочная связь находится между 4 и 5 атомами серы (табл.1), то можно предполо-

гать, что при термическом воздействии в первую очередь будет распадаться она. Возможно, этот процесс будет сопровождаться образованием тетрасульфидных радикалов. Поэтому С-центрированные радикалы в ходе реакции могут вообще не возникнуть, что в свою очередь не позволило нам вовлечь электроноакцепторные алкены в реакцию сополимеризации с серой.

Таблица 1. Длины связей для 1,2,3,4,5,6,7,8-октатиекана, полученные квантово-химическим методом РМ-3

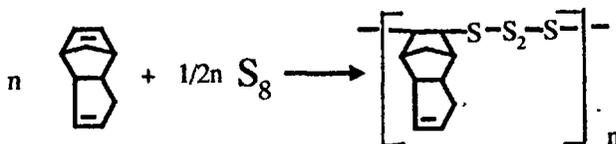
Связь	C-S ₁	S ₁ -S ₂	S ₂ -S ₃	S ₃ -S ₄	S ₄ -S ₅	S ₅ -S ₆	S ₆ -S ₇	S ₇ -S ₈	S ₈ -C
Длина, Å	1,847	1,989	1,927	1,971	2,019	1,938	1,86	1,947	1,843

Мы полагали, что если приведенные выше суждения верны, то термические реакции элементной серы с достаточно высокореакционноспособными алкенами должны были бы приводить к сополимерам с пониженной сульфидностью, преимущественно содержащим тетрасульфидные связи. Открывался подход к получению сополимеров с пониженным содержанием серы.

3. Получение и исследование сополимеров дициклопентадиена с серой

С целью проверки высказанных предположений, мы решили подробнее изучить реакцию взаимодействия дициклопентадиена и элементной серы.

Действительно оказалось, что элементная сера и дициклопентадиен, взятые в мольных отношениях 1:0,5 реагируют с образованием олигомерного продукта, который по данным элементного анализа содержит 49,3 % серы, что соответствует теоретически рассчитанному для тетрасульфидного полимера:



ЯМР ¹H-спектр полученного продукта состоит из уширенных линий, которые разделяются на две области: область 6,53-5,15 м.д. - где проявляются протоны при sp²-гибридных атомах углерода и область 4,4-0,7 м.д., где проявляются протоны, при sp³-гибридных атомах углерода. Анализ интегральных интенсивностей протонов при sp²- и sp³-гибридных атомов углерода показал, что в ходе сополимеризации реагировала только напряженная норборненовая связь, малоактивная циклопентеновая в ходе реакции осталась незатронутой.

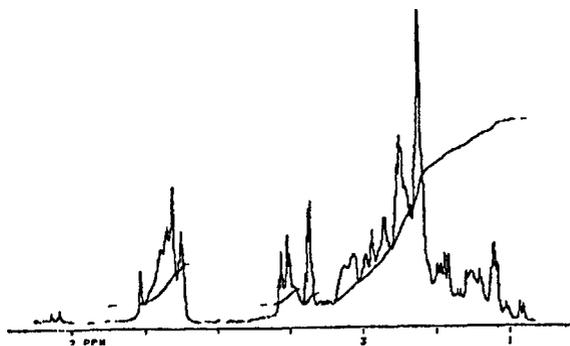
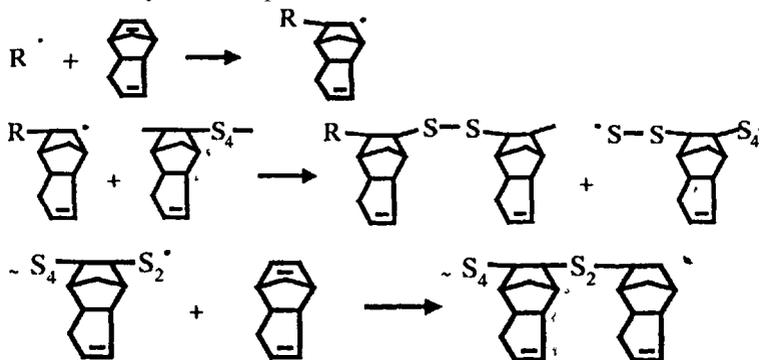


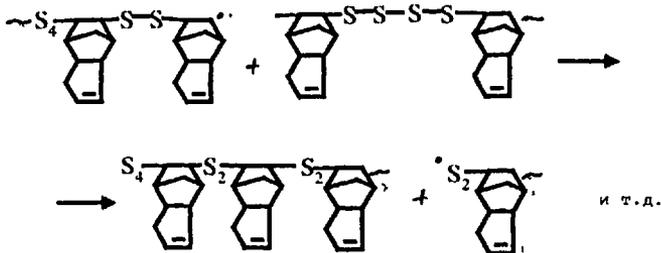
Рис. 1. ЯМР ^1H -спектр сополимера дициклопентадиена и серы

имущественным содержанием дисульфидных связей.

Однако оказалось, что при таких условиях достаточно большая часть дициклопентадиена не вошла в реакцию, а содержание серы в полученном сополимере превышало теоретически рассчитанное для дисульфидного сополимера. По всей видимости, тетрасульфидные фрагменты термически оказались относительно стабильными.

Разрабатывая методы, позволяющие получить дисульфидные полимеры на основе норборненовых соединений, было решено инициировать радикальные процессы на заключительной стадии сополимеризации с целью разрушения тетрасульфидных связей до дисульфидных. Ожидаемый ход реакции выглядит следующим образом:



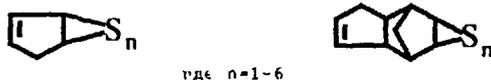


В качестве радикального инициатора нами был выбран тиурам Д (тетраметилтиурамдисульфид).

Полученный таким образом сополимер обладал высокой вязкостью, количество непрореагировавшего дициклопентадиена незначительно, содержание серы составило 32,2%, что соответствует теоретически рассчитанному для дисульфидного сополимера.

С целью проверки предположения, что первичным продуктом взаимодействия серы с дициклопентадиеном является октатиекан, который распадается на радикалы по связи сера-сера, а полимерные продукты образуются в результате сополимеризации этих радикалов, было проведено масс-спектрометрическое изучение состава реакционной смеси на начальных стадиях взаимодействия дициклопентадиена и серы.

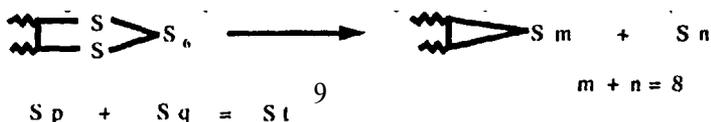
Оказалось, что состав реакционной смеси сложный. Образующиеся соединения отличаются количеством атомов серы в молекулах. На основании анализа масс молекулярных ионов им может быть приписано строение соединений:



Появление циклопентадиеновых фрагментов обусловлено ретродиеновым распадом дициклопентадиена.

Среди продуктов реакции присутствуют непрореагировавший дициклопентадиен, циклопентадиен, циклооктасера.

Октатиеканы в реакционной смеси не обнаружены. Мы полагаем, что их отсутствие обусловлено протеканием следующих реакций:



В результате этих взаимодействий получают новые молекулы циклических полисульфидов, отличающиеся количеством атомов серы в цикле.

Квантово-химическим методом MNDO-d нами была дана термодинамическая характеристика отдельных стадий рассматриваемого процесса. В итоге оказалось, что:

- образование экзо-октатиекана является экзотермической реакцией;
- экструзия фрагментов серы из октатиеканов - эндотермическая реакция;
- взаимодействие атомарной серы и молекул серы с октатиеканом IV сопровождается выделением тепла;
- процесс образования многоатомных молекул серы из молекул с меньшим количеством атомов серы является экзотермичным.

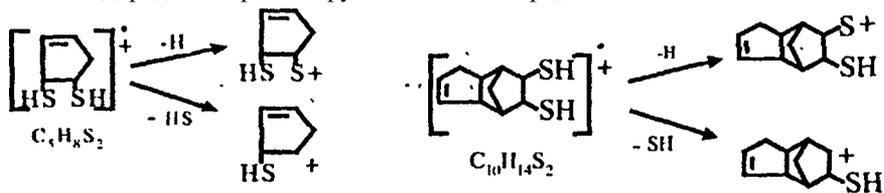
Полученные данные показывают, что механизм взаимодействия элементной серы с непредельными соединениями более сложный, чем предполагалось ранее. Вероятный механизм образования сополимеров включает первоначальное возникновение циклооктатиеканов, их распад с экструзией различных малоатомных молекул серы, циклообразование за счет взаимодействия непредельного соединения с молекулами серы. Образование олигомеров в указанных превращениях обусловлено полимеризацией циклических полисульфидов с количеством атомов серы меньше восьми.

С целью установления строения олигомеров, получающихся в ходе сополимеризации серы и дициклопентадиена, было предпринято их восстановление диимидом с последующим масс-спектроскопическим исследованием полученных продуктов.

Реакции восстановления были подвергнуты два образца сополимера серы и дициклопентадиена, содержащие 49,3 и 32,2% серы. Масс-спектры продуктов восстановления этих олигомеров полностью совпадают по численным данным и имеют различия лишь в интенсивности пиков.

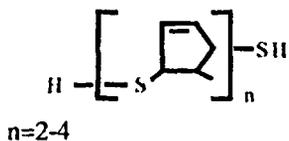
Ключевыми в масс-спектрах восстановленных образцов олигомеров являются два соединения: ион с $m/z=132$ и ион с $m/z=198$.

Существование этих ионов согласуется с тем, что в масс-спектре присутствуют их осколочные ионы, появление которых обусловлено отщеплением атома водорода и меркаптогруппы от катион-радикала:

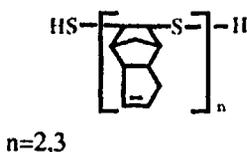


Представленные димеркаптаны лежат в основе формирования трех групп соединений:

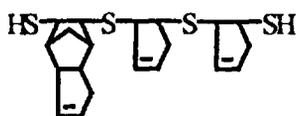
Первая группа



Вторая группа



Третья группа соединений представляет собой смешанные полисульфиды:



Таким образом, получаемые полисульфидные олигомеры содержат не только норборненовые фрагменты, но и цикlopентеновые, а также моносульфидные соединения. В качестве концевых в олигомерах могут быть либо HS-группы, либо цикlopентеновые или норборненовые фрагменты.

Проводилось гельхроматографическое исследование синтезированных сополимеров дициклопентадиена и серы. У сополимера, содержащего 49,3%

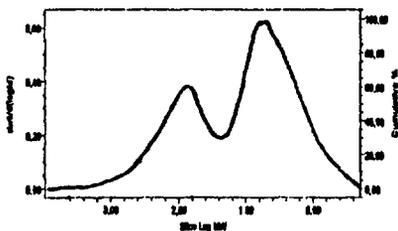


Рис.2. Гель-хроматограмма сополимера дициклопентадиена и серы. Содержание серы 49,3% мае.

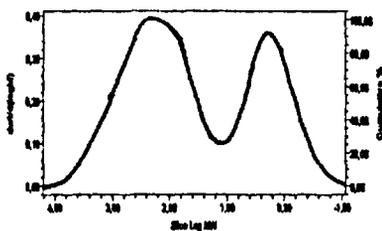


Рис.3. Гель-хроматограмма сополимера дициклопентадиена и серы. Содержание серы 32,2% мае.

серы (рис.2), ярко выражены две моды, верхняя граница молекулярно-массового распределения равна 2600, сополимер с содержанием серы 32,2% (рис.3) характеризуется также бимодальным распределением, верхняя граница лежит в пределах 10000.

Была также измерена характеристическая вязкость полученных сополимеров и оценена их молекулярная масса, которая составила около 2000, изучены термомеханические свойства и термостабильность.

4. Исследование сфер практического применения сополимеров дициклопентадиена и серы

Сополимеры ненасыщенных соединений с элементарной серой высокой сульфидности находят применение как агенты вулканизации различных каучуков. Однако мало данных об использовании для этих целей сополимеров серы с повышенным содержанием углеводородных звеньев. В связи с этим была попытка использовать сополимер дициклопентадиена и серы, содержащий 49,3% мас. серы, в составе вулканизирующей группы при получении резин на основе каучуков СКИ-3 и СКН-40.

Для получения резин был взят стандартный рецепт резиновой смеси для СКИ-3, где в качестве вулканизирующего агента использовалась техническая сера. В наших исследованиях техническая сера в указанном рецепте частично или полностью заменялась на сополимер (табл. 2).

Таблица 2. Соотношение технической серы и сополимера дициклопентадиена и серы в рецептурах смесей на основе СКИ-3

Наименование ингредиентов	Содержание в смесях, (мас.ч.) на 100 мас.ч. каучука						
	1	2	3	4	5	6	7
Сополимер	-	2,0	1,5	1,25	1,0	0,75	0,5
Техническая сера	1,0	-	0,5	0,67	0,75	0,87	1,0

Таблица 3 Физико-механические свойства резин на основе СКИ-3

Номер смеси	1	2	3	4	5	6	7
Условное напряжение при удлинении на 300%, МПа	8,2	3,4	6,9	8,5	7,9	6,9	6,1
Условная прочность, МПа	26,5	14,7	23,7	29,2	30,9	30,7	28,7
Относительное удлинение, %	522	650	640	630	604	575	557
Относительное остаточное удлинение, %	18	9,3	13,0	18,0	20,0	21,0	20,4
Эластичность по отскоку, %	36	33	34	36	37	40	38
Твердость по Шору А, ед.	60	48	59	61	62	62	62
Прочность при раздире кН/м	62	52,4	61,3	65,7	68,5	66,9	65,1

Как следует из данных табл. 3, использование одного лишь сополимера (смесь №2) приводит к снижению почти всех показателей. Однако, использование в составе вулканизирующей группы сополимера совместно с технической серой при соотношении 1,25:0,67 соответственно позволяет увеличить многие физико-механические свойства.

В дальнейшем этот сополимер исследовался как агент вулканизации при получении резин на основе синтетического бутадиен-нитрильного каучука СКН-40. Лучшие значения показывает смесь, в которой соотношение технической серы и сополимера составляло 1,25:0,5 мас.ч.

Поведенные исследования показали, что при введении сополимера дициклопентадиена и серы в резиновые композиции как на основе каучука СКИ-3, так и на основе каучука СКН-40 наблюдаются сходные явления.

Следующими объектами нашего исследования стали промышленные тиоколы. Поскольку, технология получения промышленных тиоколов сопровождается образованием большого количества отходов, то целесообразна была бы замена даже части тиокола на сополимер дициклопентадиена и серы, технология получения которого не имеет этих недостатков.

Изучалось влияние сополимера, содержащего 49,3 % серы на свойства вулканизатов тиоколов и герметиков, выпускаемых на ОАО "Казанский завод СК".

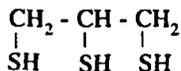
Первоначально был взят тиокол марки НВБ-2. Получаемый на его основе тиокол УТ-34 обладал вполне удовлетворительными физико-механическими свойствами (табл.4).

Оказалось, что введение сополимера дициклопентадиена и серы существенно влияет на жизнеспособность смесей - с увеличением содержания сополимера жизнеспособность падает. Низкие значения условной прочности, возможно, обусловлены невысоким качеством используемого минерального наполнителя двуокиси титана. Кроме этого при получении герметиков и вулканизатов на основе тиокола НВБ-2 с использованием сополимера дициклопентадиена и серы нами были отмечены технические трудности при приготовлении композиций. Это обусловлено тем, что сополимер является высоковязким веществом с пониженной пластичностью. Поэтому требовались существенные механические усилия для получения однородных композиций.

Для устранения этого недостатка была проведена химическая модификация сополимера и тиокола смесью формала меркаптоэтанола и 1,2,3-тримеркаптопропана:



Формаль меркапто этанола

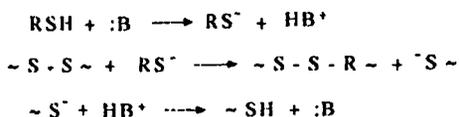


1,2,3 - Гримеркаптопропан

Таблица 4. Физико-механические свойства герметиков марки УТ-34, полученных с использованием сополимера дициклопентадиена с серой

Наименование показателя	Герметик УТ-34 (ГОСТ 24285-80)	Соотношение тиokol:сополимер			
		100:0	95:5	90:10	85:15
Жизнеспособность, ч	3-20	6,50	4,00	2,25	1,30
Условная прочность при разрыве, МПа	Не менее 1,47	1,13	0,83	0,64	0,49
Относительное удлинение при разрыве, %	Не менее 170	280	330	367	283
Остаточная деформация после разрыва, %	Не более 12	0	2	2,7	3

В основе химической модификации лежат реакции тиолди- и полисульфидного обмена.



Таким способом была осуществлена химическая модификация тиокола марки ТСД и сополимера (табл.5).

Таблица 5. Соотношение сополимера и тиокола марки ТСД при получении химически модифицированного олигомера

Наименование ингредиентов	Содержание ингредиентов в смесях, мас.ч.		
	1	2	3
Химически модифицированный олигомер:			
- тиokol марки ТСД	80	75	70
-сополимер	20	25	30

На основе химически модифицированного олигомера был получен строительный герметик АМ-0,5 (табл.6).

Таблица 6. Физико-механические свойства герметика марки АМ-0,5 и герметика АМ-0,5 с использованием химически модифицированного олигомера

Наименование показателя	Герметик марки АМ-0,5 (ТУ 2513-163-05788889-97)	Номер смеси модифицированного герметика АМ-0,5*		
		1	2	3
Жизнеспособность, ч.	Не менее 2	0,75	0,50	0,25
Условная прочность при разрыве, МПа	Не менее 0,3	0,40	0,57	0,21
Относительное удлинение при разрыве, %	Не менее 150	152	227	330
Характер разрушения на границе мастика - бетон	когезионный	когезионный		

*Номера смесей соответствуют значениям табл.5.

Из данных табл. 6 следует, что необходимые физико-механические свойства герметика сохраняются при замене 25% мае. тиокола на сополимер серы и дициклопентадиена.

В дальнейшем мы исследовали свойства герметика марки УТ-32, полученного на основе химически модифицированных образцов тиокола марки I и сополимера серы и дициклопентадиена. Полученные данные показали, что оптимальные значения показателей герметика УТ-32 наблюдаются при использовании для модификации тиокола до 10% мае. сополимера серы и дициклопентадиена.

Таким образом, проведенное исследование показало, что действительно возможна замена тиоколов в составе герметиков на сополимер дициклопентадиена и серы. Из двух возможных вариантов введения сополимера - непосредственное введение и предварительная химическая модификация - наиболее предпочтительным является последний.

Далее мы исследовали возможность использования полученных нами сополимеров для модификации серных цементов. Оценивались прочностные

характеристики серных цементов, полученных с использованием сополимера дициклопентадиена с серой, содержащего 49,3% мас. серы, в качестве одного из компонентов.

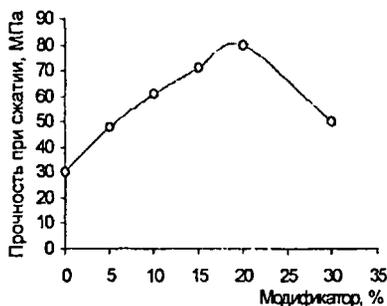


Рис. 4. Прочность на сжатие образцов серного цемента



Рис. 5 Ударная вязкость образцов серного цемента

Из рисунка 4 видно, что образец серного цемента, не содержащий сополимер в качестве модификатора, имеет прочность на сжатие, равную 30 МПа, а образец, содержащий 20% модификатора - 80 МПа, то есть приводит к увеличению прочности в 2,7 раза.

Зависимость ударной вязкости имеет экстремальный характер с максимумом, соответствующим содержанию 5% мас. модификатора (рис. 5).

При этом значение ударной вязкости составляет 4,3 кгс/см, что в 2,5 раза превышает значение ударной вязкости для образцов, не содержащих сополимер (1,6 кгс/см).

Таким образом, использование сополимера в рецептуре серного цемента приводит к увеличению его прочностных характеристик.

Выводы:

1. При изучении способности непредельных соединений вступать в реакцию сополимеризации с элементарной серой, показано предпочтительное реагирование серы с электронодонорными алкенами.

2. Получены сополимеры дициклопентадиена и серы малой сульфидности. Изменение соотношения исходных веществ и целенаправленное использование радикального инициатора на заключительной стадии сополимеризации позволяет изменять степень полисульфидности получаемых сополимеров.

3. Экспериментально показано, что взаимодействие дициклопентадиена и серы приводит на первой стадии к образованию циклических полисульфидов.

4. Механизм образования сополимеров включает первоначальное возникновение циклооктатиеканов, их распад с экструзией различных малоатомных молекул серы, циклообразование за счет взаимодействия непредельного соединения с молекулами серы и полимеризацию циклических полисульфидов с количеством атомов серы меньше восьми.

5. Установлено, что сополимеры дициклопентадиена и элементной серы представляют собой полисульфидные олигомеры, состоящие из циклопентеновых и норборненовых фрагментов, соединенных поли- и моносульфидными связями.

6. Использование сополимера, содержащего 49,3 % мас. серы в составе вулканизирующей группы при получении резин на основе каучуков СКИ-3 и СКН-40 позволяет улучшить ряд свойств вулканизатов.

7. Показана возможность замены до 25% тиокола на сополимер дициклопентадиена и серы при получении герметиков с использованием предварительной химической модификации сополимера и тиокола гидросульфидными соединениями.

8. Использование в качестве модификатора сополимера дициклопентадиена и серы позволяет вдвое повышать прочность серных цементов.

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ:

1. Рылова М. В. Получение полисульфидных полимеров реакцией сополимеризации непредельных соединений с элементной серой / М. В. Рылова, Я. Д. Самуилов, А. И. Кирсанов // Композиционные материалы в авиостроении и народном хозяйстве: Сб. науч. тр. всероссийской научно-техн. конф. Казань, 5-8 октября 2000 года. - Казань: Изд-во «Магариф», 2000. - С. 12-16.

2. Рылова М. В. Получение полисульфидных полимеров / М. В. Рылова, Я. Д. Самуилов // Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений // X международной конф. студентов и аспирантов. Вторые Кирпичниковские чтения: Тез докл. - Казань, 2001. - С. 25.

3. Рылова М. В. Разработка методов получения дисульфидных и тетрасульфидных полимеров / М. В. Рылова, Я. Д. Самуилов // Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии // III всероссийская конф. молодых ученых: Тез докл. - Саратов, 2001. - С. 209.

4. Рылова М. В. Малосернистые сополимеры на основе дициклопентадиена и элементной серы / М. В. Рылова, Я. Д. Самуилов // Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений // IX российская научно-практич. конф. Резиновая промышленность: сырье, материалы, технология: Тез докл. - М., 2002. - С. 243-245.

5. Фомин А.Ю. Новое эффективное вяжущее на основе полимерной серы / А.Ю. Фомин, Р.Т. Порфирьева, В.Г. Хозин, Я.Д. Самуилов, М.В. Рылова // Вестник Казан, технол. ун-та. - Казань, 2001.- №2. - С.49-52.

6. Фомин А.Ю. Органические полисульфиды - эффективные вяжущие / А.Ю. Фомин, Р.Т. Порфирьева, В.Г. Хозин, Я.Д. Самуилов, М.В. Рылова // Производство и применение эластомерных материалов в промышленности: Сб. науч. тр. всероссийской, конф. - Казань, Казанский завод СК, 2002. - С.87-91

7. Рылова М.В. Взаимодействие дициклопентадиена с элементной серой. Начальные стадии реакции / Рылова М.В., А.Я. Самуилов, Д.Р. Шарфутдинова, Ю.Я. Ефремов, Г.М. Храпковский, Я.Д. Самуилов // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. - Казань, 2002. - №9. - С.29-32.

8. Рылова М. В. Квантово-химические методы в термохимической характеристике реакций дициклопентадиена с серой / М. В. Рылова, А. Я. Самуилов, Г. М. Храпковский, Я. Д. Самуилов // Юбилейная научно-методич. конф. Третьи Кирпичниковские чтения: Материалы. - Казань, 2003. -С. 519-522.

9. Хозин В. Г. Эффективное вяжущее на основе органического полисульфида / В. Г. Хозин, Р. Т. Порфирьева, А. Ю. Фомин, Я. Д. Самуилов, М. В. Рылова // Известия Казан, гос. Архитектурно-строительной академии. - Казань, 2003. - №1. - С. 62-64.

10. Рылова М. В. Исследование влияния сополимера серы и дициклопентадиена на свойства резин на основе полиизопренового каучука СКИ-3 / М. В. Рылова, Н. Н. Леухина, А. Д. Хусаинов, Я. Д. Самуилов // Вестник Казан, технол. ун-та. - Казань, 2003.- №1. - С. 329-332.

11. Рылова М. В. Соплимеры дициклопентадиена с серой как компоненты тиоколовых герметиков / М. В. Рылова, Г. Р. Халикова, Я. Д. Самуилов // Вестник Казан, технол. ун-та. - Казань, 2003.- №1. - С. 332-336.

Спонсор
Заказ № 13С



М.В. Рылова

Тираж 80 экз.

Офсетная лаборатория КГТУ/420015, г.Казань, ул. К.Маркса, д.68

11801