

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 678.046.39 (742.3)

Т.Н. Теряева, О.В. Касьянова, Г.М. Ротова

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИПРОПИЛЕНА И ОХРЫ

Введение минеральных наполнителей в полипропилен (ПП) позволяет повысить его теплостойкость, размерную точность, прочностные показатели, и в ряде случаев снизить стоимость. Одним из перспективных минеральных наполнителей является охра, которая не уступает по своим свойствам тальку, и кроме того, может быть использована в качестве пигмента для композиции [1].

Исследование свойств композиционных материалов с минеральными наполнителями показало, что наполнитель наиболее активно влияет на свойства полимера в случае наличия химической или физической связи на границе раздела, а также при равномерном распределении наполнителя в полимерной матрице. Отсутствие интенсивного взаимодействия приводит к снижению активности наполнителя [2].

Улучшение взаимодействия наполнителя и полимера достигается чаще всего термообработкой и адсорбционной модификацией наполнителя.

В данной работе представлены результаты исследования влияния термообработки и модifikаторов на взаимодействие ПП с охрой, посредством определения краевого угла смачивания.

Объекты исследования:

- полипропилен марки 21030-16П, ТУ 2211-051-05796653-99, с индексом расплава 3,6 г/10 мин.;

- охра, цвет золотисто-желтый, имеет следующие характеристики: плотность(ρ)

2,6 г/см³; влажность (w) 1,66 %; кислотность (pH) 6; максимальная объемная доля наполнения (Ψ) 0,26 %. Элемент-

затрудняется их распределение в полимерной матрице, ухудшается смачиваемость, и как следствие, снижаются технологиче-

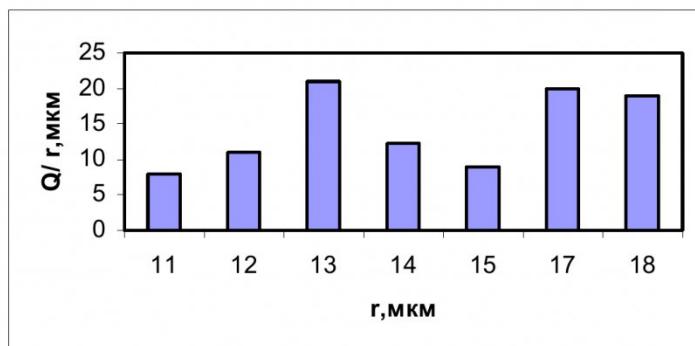


Рис.1 Дифференциальная кривая распределения частиц охры

ный состав охры: O – 43,904%; C – 0,18%; P – 0,28%; S – 0,016%; Fe – 12,31%; Si – 20,94%; Al – 15,4%; Cu – 0,03%; Ni – 0,003%; Mg – 0,64%; K – 0,26%; Cr – 0,003%; Ca – 1,4%; Mn – 0,13%; Cl – 0,001%.

Взаимодействие наполнителя и полимера в первую очередь определяется размерами частиц наполнителя. С увеличением размера частиц порошкообразных минеральных наполнителей

иские свойства полимерного композиционного материала (ПКМ). К крупнодисперсным относятся наполнители с размером частиц до 500 мкм. Применение высокодисперсных наполнителей, размер частиц d<10 мкм, приводит к агрегации частиц. Увеличение количества агрегатов снижает активность наполнителя в ПКМ. Поэтому для наполнения полимеров используют полидисперсные наполнители, позволяющие регу-

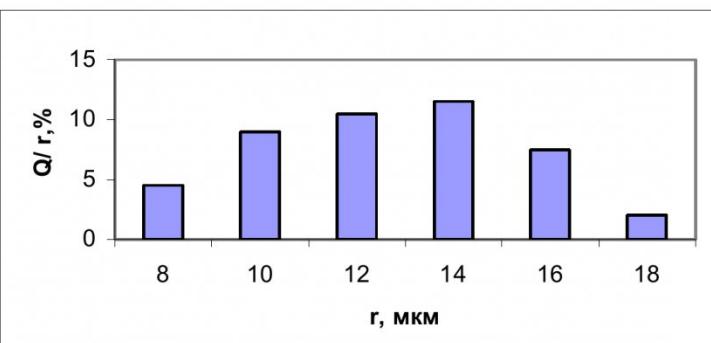


Рис.2 Дифференциальная кривая распределения частиц охры 300

лировать плотность упаковки за счет правильного составления гранулометрического состава [3].

Охра - это природный минерал, добываемый из скальных пород, при соответствующей обработке превращается в порошок. Дробление происходит неравномерно, и частицы имеют нерегулярную форму и размер. Седиметационным методом определили размер частиц охры [4].

Дифференциальная кривая распределения представлена на рис.1, из которой видно, что максимальное количество частиц имеет радиус (r) 13- 18 мкм.

Перед введением в ПП охру необходимо сушить [1]. С прокаливанием происходит частичное разрушение агрегатов за счет удаления адсорбционной и химически связанный влаги с внутренней и наружной поверхности частиц охры. Следовательно, изменяется размер частиц и их распределение. Кривая распределения частиц охры высушенной при температуре 300 °C (oxra₃₀₀), представлена на

рис.2. Максимальное количество частиц oxra₃₀₀ имеет радиус (r) 8-14 мкм.

По полученным дифференциальным кривым (рис.1,2) можно сделать вывод, что размер частиц высушенной охры смешается в сторону меньшего диаметра. Следует отметить, что полное разрушение агрегатов при термообработке не происходит, так как на агломерацию влияет не только влага и структура частиц, но их размер. Агрегаты начинают появляться при $d < 40 \text{ мкм}$ [5].

Очень важным параметром дисперсных наполнителей, влияющим на взаимодействие наполнителя и полимера при формировании ПКМ, является удельная поверхность, которую определили по результатам седиментационного анализа [4,5]. Удельная поверхность исходной охры составляет $S_{уд} = 0,083 \text{ м}^2/\text{г}$, $S_{уд} = 0,0932 \text{ м}^2/\text{г}$ высушенной при $T=300^\circ\text{C}$. Для наполнения полимеров используются наполнители с $S_{уд}$ от 0,01 до 1500 $\text{м}^2/\text{г}$ [5].

Взаимодействие полимера и наполнителя зависит не толь-

ко от свойств наполнителя, но и от наполняемого полимера. При контакте твердого тела с расплавом полимера на границе раздела будут концентрироваться фракции меньшей молекулярной массы с большей поверхностной активностью. Наличие боковых заместителей затрудняет взаимодействие [2].

Как правило, между полимером и наполнителем действуют Ван-дер-ваальсовы силы, значение которых не велико и составляет 0,5-2 ккал/моль [6]. В случае слабого взаимодействия между полимером и поверхностью наполнителя будут находиться микропустоты, приводящие к снижению физико-механических характеристик. Для получения ПКМ необходимо образование прочных комплексов с энергией связи 50 ккал/моль [7].

При формировании ПКМ под влиянием повышенного давления и температуры в экструдере, изменяется электронная конфигурация макромолекул ПП. Под действием сдвиговых деформаций полимер деформируется и больше кон-

Значения краевого угла смачивания

Добавки	$\cos \theta$		
Процент введения	1%	2%	3%
Охра высушеная, при температуре 105 °C	$0,38169 \pm 0,00205$		
ПП	0,382504 ± 0,003852	0,387287 ± 0,00468	0,400637 ± 0,013387
ПЭГ	0,394093 ± 0,003362	0,481878 ± 0,0441276	0,501768 ± 0,009162
Диоктилфталат	0,414464 ± 0,05442	0,506013 ± 0,004232	0,568818 ± 0,013854
Глицерин	0,384673 ± 0,005503	0,407533 ± 0,028316	0,44772 ± 0,01186
Охра высушеная, при температуре 300 °C	$0,429882 \pm 0,003274$		
ПП	0,49393 ± 0,025034	0,514212 ± 0,010054	0,532635 ± 0,005151
ПЭГ	0,566173 ± 0,019047	0,601854 ± 0,004456	0,651135 ± 0,005619
Диоктилфталат	0,633294 ± 0,009823	0,667594 ± 0,016545	0,72697 ± 0,020322
Глицерин	0,415566 ± 0,010891	0,500021 ± 0,00959	0,552098 ± 0,008118

тактирует с частицами наполнителя, и тем лучше смачивает частицы. Однако этого недостаточно для создания большой энергии связи, и следовательно, получения однородного, качественного ПКМ.

Традиционно в технологии переработки пластмасс для улучшения совместимости полимера и наполнителя вводят модификаторы, тем самым, снижая вязкость системы во время переработки, повышая адгезию наполнителя к полимеру, способствуя повышению качественных показателей изделия [8]. Анализ литературных

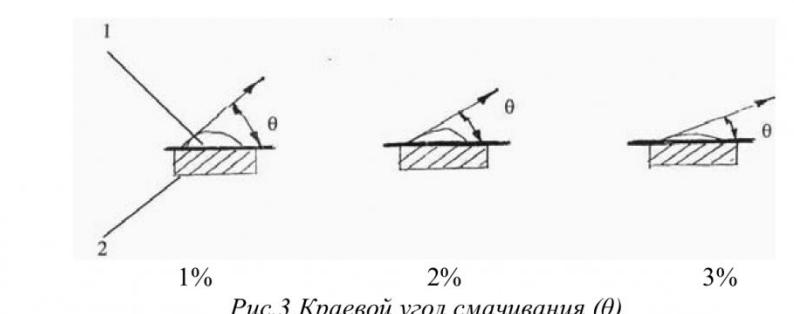


Рис.3 Краевой угол смачивания (θ)

1 – капля полипропилена; 2 – таблетка из охры

(w) 0,04 %; глицерин с плотность 1,238 г/см³; диоктиловый эфир фталевой кислоты (диоктилфталат) с плотность 0,98 г/см³; полиэтиленгликоль (ПЭГ) с плотностью 1,2 г/см³.

Смачивание охры ПП осу-

+ 3% ПЭГ и охра + 3% диоктилфталата.

Сравнивая значения $\cos \theta$ краевого угла смачивания охры₁₀₅ и охры₃₀₀ видим, что адгезионное взаимодействие охры₃₀₀ с ПП будет лучше, диа-

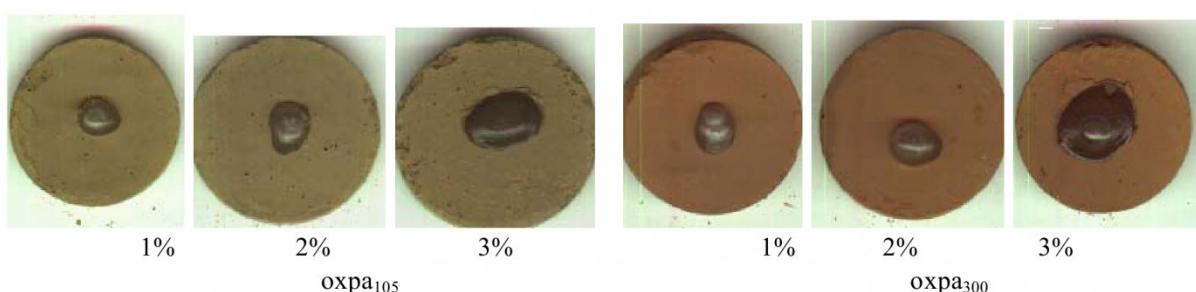


Рис.4 Таблетки с высушеннной охрой при температуре $T=105^{\circ}\text{C}$ и $T=300^{\circ}\text{C}$, смоченные ПП

данных показал, что характер связи наполнителя и модификатора зависит от природы поверхности наполнителя и полярных групп модификатора. Установлено, что модификация поверхностных слоев всегда сопровождается изменением поверхностной свободной энергией.

Взаимодействие ПП и охры оценивали по значению косинуса краевого угла смачивания ($\cos \theta$). Для определения $\cos \theta$ высушенной при температуре 105°C и 300°C охры на ручном гидравлическом прессе при давлении прессования 17,1 МПа изготавливались таблетки с содержанием модификатора от 1 % до 3%. В качестве модификаторов применяли: низкомолекулярный ПП с индексом расплава 23,2 г/10 мин, плотностью 0,882 г/см³, влажностью

ществляли в термошкафу при температуре 200°C, в течение 30 минут. Полученные экспериментальные данные обработали на ЭВМ, рассчитали среднее значение и доверительный интервал. Результаты исследования приведены в таблице.

Анализ полученных данных показал, что с увеличением процентного содержания модификатора $\cos \theta$ увеличивается, следовательно, увеличивается адгезия наполнителя к полимеру рис.3. По мере увеличения концентрации модификатора растет удельная адсорбция на границе наполнитель – полимер и поверхность наполнителя становится более гидрофобной.

У обработанной модификаторами охры наибольшее значение $\cos \theta$ краевого угла смачивания имеют композиции охра

метр капли больше, угол θ меньше, рис.4.

Таким образом, термообработка охры и обработка ее поверхности модификаторами эффективно влияет на взаимодействие с ПП. В результате термообработки удаляется вода, скапливающаяся на поверхности частиц охры, размер частиц изменяется в сторону уменьшения (рис.2), удельная поверхность возрастает, следовательно, межфазное взаимодействие ПП с высушенной охрой увеличивается. Прочность ПКМ возрастает с ростом межфазного взаимодействия. Кроме того, сушка охры при температуре 150 - 300 °C приводит к изменению химического состава и цвета охры, что делает возможным использование охры как пигмента. Важную роль при получении ПКМ из ПП и охры принадлежит водородным связям,

имеющимся в ПП, и гидроксильным группам содержащимся на поверхности частиц охры, которые при повышенной температуре могут образовы-

вать химические связи. Введение модификаторов усиливает взаимодействия полимера и наполнителя, усиливающая способность наиболее характерна

выражена при добавлении 3% полиэтиленгликоля и 3% диоктилфталата.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Касьянова О.В., Теряева Т.Н. Влияние состава и свойств минеральных наполнителей на реологические характеристики композиции.//Вестн.КузГТУ.2003 №1 с 60-63.
2. Липатов Ю.С. Физико-химические основы наполнения полимеров - М.: Химия, 1991.-с
3. Крыжановский, Бурлов В.В. Прикладная физика полимерных материалов.- СПб: Изд-во СПбГТИ (ТУ), 2001-261 с.
4. Практикум по полимерному материаловедению / Под редакцией П.Г. Бабаевского. -М.: Химия, 1980. 256 с.
5. Власов С. В., Э.Л. Калинчев, Л.Б.Кандырин и др. Основы технологии переработки пластмасс. - М.: Химия, 1995. 528 с.
6. И. Д. Симонов-Емельянов, В.Н.Кулезнев, Л.З.Трофимичева. Влияние размера частиц наполнителя на некоторые характеристики полимеров.// Пластические массы 1989 №5 с61-64.
7. Берлин А.А., Басин В.Е. Основы адгезии полимеров, - М.: Химия, 1974г. 392 с
8. И.Ю. Горбунова, М.Л. Кербер. Модификация кристаллизующихся полимеров. // Пластические массы, 2000, №9. – с.7-11.

□ Авторы статьи:

Теряева
Татьяна Николаевна
- кандидат технических наук,
доцент каф. технологии перера-
ботки пластмасс

Касьянова
Ольга Викторовна
- старший преподаватель каф.
технологии переработки пласт-
масс

Ротова
Галина Михайловна
— кандидат химических наук,
доцент каф. технологии перера-
ботки пластмасс

УДК 542.572:669.094.3

С.Г. Воронина, А.Л. Перкель

ВЛИЯНИЕ НАФТЕНАТОВ ХРОМА (III) И ЖЕЛЕЗА (III) НА НАПРАВЛЕННОСТЬ ОКИСЛЕНИЯ ДИБЕНЗИЛКЕТОНА

Процессы жидкофазного окисления углеводородов и их производных до карбоновых кислот за редким исключением протекают с невысокой селективностью [1,2]. Это обусловлено как многостадийностью реакций окисления, так и наличием нескольких каналов превращения субстрата и основных промежуточных продуктов, среди которых одно из основных мест занимают кетоны [1,2].

Оптимальным с точки зрения обеспечения максимальной селективности процесса является радикально-цепное окисление кетонов по активированным СН-связям в α -положении к функциональной группе с последующим превращением образующегося α -гидропероксикетона в две молекулы карбоновой кислоты с тем же суммарным числом углеродных атомов, что и в исходном кетоне (α -механизм). В реальных же процессах жидкофазного окисления имеют место существ-

венные отклонения от α -механизма, обусловленные окислением кетонов по удалённым от функциональной группы связям С-Н, внутримолекулярной изомеризацией (передачей цепи) пероксильных радикалов, а также декарбонилированием или декарбоксилированием ацильных или ацилоксильных радикалов при гомолитическом распаде α -гидропероксикетонов или других пероксидных интермедиатов [1,2].

Соединения металлов переменной валентности традиционно используют в качестве катализаторов для повышения, как скорости процессов окисления, так и их селективности. Механизм их воздействия на процесс окисления кетонов для солей хрома (III) и железа (III) остаётся недостаточно ясным.

Цель работы - выяснение влияния нафтенатов хрома и железа на реакцию окисления дибензилкетона, который является удобным модельным