

2. Телышева Г.М., Панкова Р.Е., Хрол Ю.С. Модифицирование древесины органоциклоксилосанами // Химия древесины. – 1991. – № 1. – С. 31 – 37.

3. Покровская Е.Н., Котенова И.В. Гидрофобизация древесных материалов фосфор- и кремнийорганическими соединениями // Строительные материалы. – 2003. – № 5. – С. 40 – 41.

4. Телышева Г.М., Лебедева Г.Н., Иоелович М.Я., Кайминь И.Ф., Сергеева В.Н. Кремнийорганические производные лигнина. 10. Структура продуктов модифицирования лигнина этилди-хлорсиланом // Химия древесины. – 1983. – №1. – С. 102 – 105.

5. Телышева Г.М., Панкова Р.Е., Сергеева В.Н. Кремнийорганические производные лигнина. 11. Взаимодействие лигнина с метилвинилди-

хлорсиланом // Химия древесины. – 1986. – №4. – С. 73 – 78.

6. Телышева Г.М., Панкова Р.Е., Лебедева Г.Н., Сергеева В.Н. Получение кремнийорганических производных лигнина // Химия древесины. – 1976. – №3. – С. 117 – 118.

7. Сергеева В.Н., Телышева Г.М., Панкова Р.Е., Лебедева Г.Н. Кремнийорганические производные лигнина. I. Модификация лигнина органо-замещенными хлорсиланами // Химия древесины. – 1977. – №1. – С. 83 – 86.

8. Сергеева В.Н., Иванов А.А., Панкова Р.Е., Телышева Г.М. Кремнийорганические производные лигнина. 5. Исследование механизма силилирования гексаметилдисилазаном мономерных соединений фенольного типа и лигнина // Химия древесины. – 1979. – №2. – С. 29 – 34.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МОДИФИКАТОРОВ НА ПОЛИМЕРНОЕ СВЯЗУЮЩЕЕ ФРИКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ДМА

А.Д. Насонов, Ф.М. Бетеньков, А.М. Белоусов, А.А. Викторов

Исследованы физико-механические свойства полимерных композитов модифицированных с помощью дикарбоновых ароматических кислот. Создана новая экологически чистая рецептура фрикционных материалов. Предложена качественная модель изменения прочностных свойств исследованных материалов и проанализирована возможность управления их свойствами. Установлены границы релаксационных переходов из стеклообразного в вязкотекучее состояние.

ВВЕДЕНИЕ

Развитие автомобилестроения потребовало создания новых полимерных материалов, способных сохранять высокие эксплуатационные свойства при внешних воздействиях, в частности, тормозных прокладок с повышенной термо- и износостойкостью.

В настоящее время повсеместно происходит замена асбеста из-за его канцерогенных свойств. Наиболее близким по химическим, физическим и экологическим характеристикам соответствует природный минерал волластонит, имеющий щелочную природу.

Одним из контролируемых параметров фрикционных материалов являются физико-механические характеристики. Ранее была показана возможность повышения прочностных и пластических свойств резиновых смесей в процессе их изготовления и эксплуатации за счет введения модификаторов – дикарбоновых кислот [1]. Однако при создании любых типов высоконаполненных композиционных материалов (ВКМ) одним из основных

вопросов является определение природы изменения прочностных свойств материала, так как без ответа на него невозможно прогнозирование, корректное описание и управление свойствами ВКМ. Кроме того, по мере роста содержания модификатора в композите происходит эволюционирование его общей структуры, что также влияет на свойства материала. Решение этого комплекса проблем является основным при создании и изучении композиционных материалов, каким и являются рассматриваемые фрикционные материалы.

Одним из методов решающих эту проблему является модификация каучука, т.е. направленное изменение свойств путём регулирования надмолекулярной структуры или изменения химического состава молекулы.

Также представляет практический и научный интерес использование модификаторов, которые бы смещают температуру разложения в область более высоких температур.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве модификаторов были использованы ортофталевая, изофталевая, терефталевая кислоты, которые вводились в процессе вальцевания на 10 минут при общем времени вальцевания 20 минут в количестве 1 – 4 % (по массе) от смеси каучуков (w,%).

Далее проводилась вулканизация композиционной массы. В результате, которой композиция приобретала заданную форму и прочностные свойства. Состав фрикционной композиции представлен в таблице 1.

Таблица 1

Состав фрикционной смеси	
Название компонента	Содержание компонентов в рецептуре, масс %
СКИ-3+СКД+И-20	13,0
Барит	22,6
Графит	3,0
Волластонит	53,9
Углерод технический	1,7
Сера	3,5
Оксид цинка	0,5
Каптакс	0,3
Тиурам	1,5

В качестве полимерной основы была использована смесь непредельных каучуков, которая пластифицирована индустриальным маслом. Для вулканизации применялась серная система вулканизации.

Метод ДМА

Метод динамического механического анализа хорошо зарекомендовал себя при измерении свойств полимеров, результаты, полученные с помощью метода динамического механического анализа, содержат два вида информации, что делает его весьма привлекательным для исследования материалов такого класса. Во-первых, динамический механический анализ дает сведения о механических показателях в стеклообразном и высокоэластическом состояниях полимера, включаемых в регистрационные сертификаты материалов. Во-вторых, с его помощью получается информация о молекулярной подвижности, фазовых и релаксационных переходах, физических и химических процессах, происходящих в композите. Выбор данного метода обусловлен тем, что он позволяет измерять динамический модуль сдвига G и тангенс угла механических потерь $\operatorname{tg} \delta$ в широком ин-

тервале температур, включающем наиболее интересную область - переход из стеклообразного в высокоэластическое состояние, где механические потери в материале очень велики, а величины G и $\operatorname{tg} \delta$ могут изменяться на несколько порядков. Использование других методов не позволяет проводить подобных измерений. Измерение динамического модуля сдвига в области высокоэластического состояния проводится при малых деформациях образца и на низких частотах. Малые деформации, отсутствие разрушающих напряжений на образец в процессе измерений исключают влияние данного метода на структуру композитного материала. Метод свободных крутильных колебаний реализуется на крутильных маятниках, описание конструкций которых дано в работе. В качестве образцов использовалась образцы прямоугольного параллелепипеда с характерными размерами 1x5x60 мм.

ОБРАБОТКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ И АНАЛИЗ ПОГРЕШНОСТЕЙ ЭКСПЕРИМЕНТА

Для нахождения G и $\operatorname{tg} \delta$ необходимо измерить период колебаний T_k и логарифмический декремент затухания Δ комбинационной колеблющейся системы торсион-образец. При относительно небольших затуханиях значения величины Δ определяются с наименьшей погрешностью амплитудным методом, когда производится подсчет колебаний за время снижения амплитуды от начального значения A_0 до некоторого фиксированного значения A_N . В нашем случае измерение Δ основано на подсчете числа полных колебаний N , в течение которых амплитуда уменьшается в 10 раз (то есть, $A_N/A_0 = 10$), тогда

$$\Delta = \frac{1}{N} \ln(10) = \frac{2,303}{N}.$$

Остальные параметры, входящие в формулы расчета, измеряются перед экспериментом. Для нахождения G и $\operatorname{tg} \delta$, непосредственно в процессе эксперимента измеряют T_k и N , а также температуру, при которой эти параметры определены. Окончательные формулы расчета имеют вид:

$$G = \frac{4\pi^2 J F_g}{T_k^2} \times \left(1 - \frac{\Delta^2}{4\pi^2} - \frac{T_k^2}{T_0^2} \right);$$

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\Delta - \frac{T_k^2}{T_0^2} \Delta_0}{\pi \times \left(1 - \frac{\Delta^2}{4\pi^2} - \frac{T_k^2}{T_0^2} \right)},$$

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МОДИФИКАТОРОВ НА ПОЛИМЕРНОЕ СВЯЗУЮЩЕЕ ФРИКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ДМА

где J – момент инерции маятника; T_k – период колебаний маятника с образцом; Δ – логарифмический декремент затухания системы торсион–образец; T_o – период собственных колебаний маятника; Δ_o – логарифмический декремент затухания системы без образца; F_g – коэффициент, зависящий от геометрических размеров образца и для образцов прямоугольного сечения равный:

$$F_g = \frac{3l}{bh^3 \times \left(1 - 0,63 \frac{h}{b}\right)},$$

где h – толщина; b – ширина; l – длина образца.

Для исследования физико-механических характеристик фрикционных материалов использовался метод динамического механического анализа. Измерения G и $\tan \delta$ проводились на обратном крутильном маятнике [2], схема которого представлена на рис. 1.

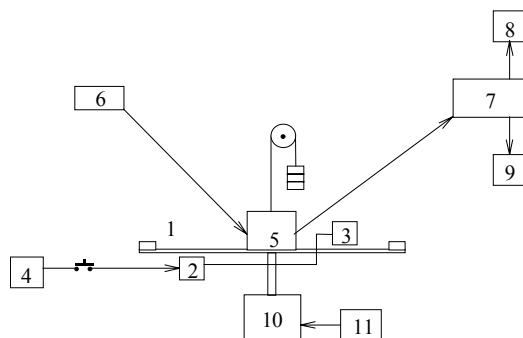


Рисунок 1- Схема обратного крутильного маятника

Метод свободных затухающих колебаний был реализован на обратном крутильном маятнике, функциональная схема которого показана на рис. 1. Колебания маятника 1 возбуждаются с помощью электромагнитов 2 и 3, ток на которые поступает с выпрямителя 4, посредством импульсного нажатия кнопочного устройства. Регистрация колебаний осуществляется оптоэлектронным способом. Зеркало 5, прикрепленное к оси инерционной детали, отражает падающий на него луч лазера 6. Отраженный луч попадает на фотодиодный регистратор колебаний 7 (шкалу). На шкале помещены фотодиодные датчики, один из которых расположен в точке равновесия. Все датчики фиксируют момент прохождения отраженного луча и формируют электрический сигнал. На основе поступающих сигналов посредством электронной схемы работают счетчик колебаний 8 и устройство 9, выполненное на основе частотомера и фиксирующее продолжительность одного

полного периода с абсолютной погрешностью 10^{-3} с. Счет числа колебаний основан на считывании количества прохождений отраженного луча через точку равновесия.

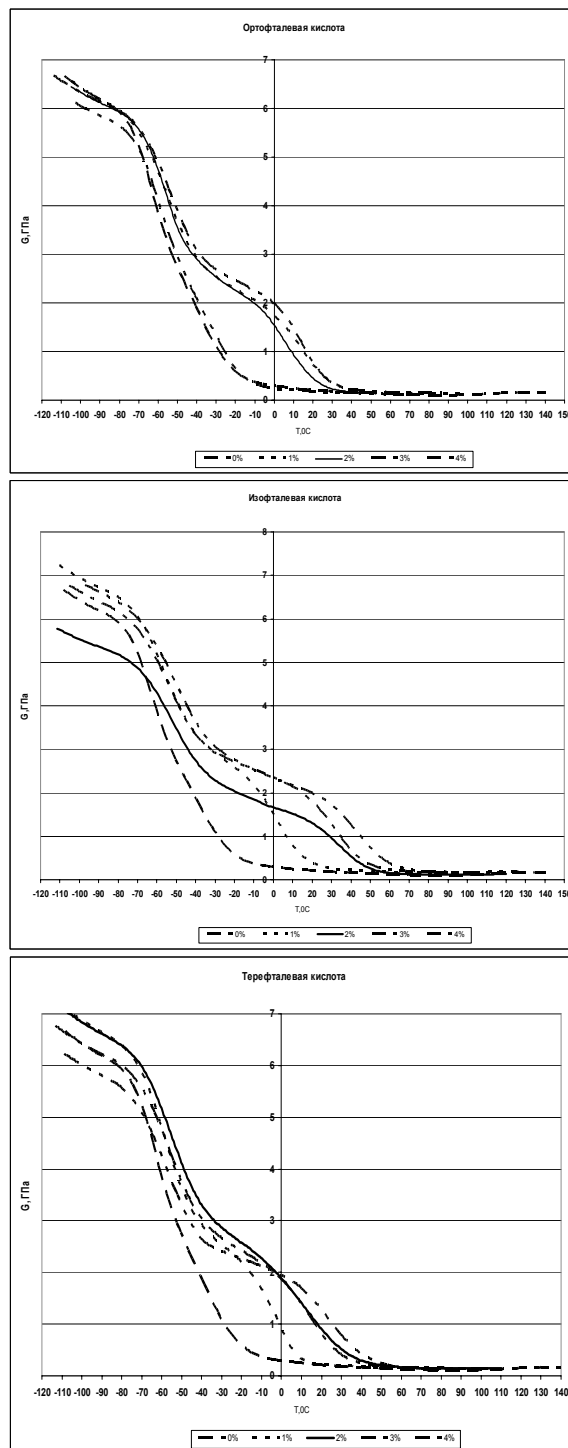


Рисунок 2 – Графики зависимости динамического модуля от температуры для различных концентраций модификаторов

Таким образом, характер изменения G от концентрации модификаторов выглядит следующим образом:

T_{c1} , T_{c2} – температуры стеклования

T_{11} , T_{21} – начальная граница температурного перехода

T_{12} , T_{22} – конечная граница температурного перехода

Для поддержания заданной температуры в термокамере 10, где находится исследуемый образец, используется регулятор температуры 11. Погрешность измерения G для полимеров с $G \geq 10^8$ Па составляет 3%.

В том случае, когда $G = 10^5 - 10^6$ Па, погрешность возрастает до 7%. Частота колебаний маятника - 1 Гц Точность поддержания температуры в термокамере – $0,5^\circ\text{C}$ Погрешность измерения $\text{tg}\delta$ для полимеров с $G \geq 10^8$ Па составляет 3%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На температурных зависимостях G и $\text{tg}\delta$ видны две характерные области высокоэластического состояния, которые характеризуют каждый из компонентов полимерного связующего.

Знак «-» показывает, что не наблюдалось второго температурного перехода.

Как показано в таблице 2 наиболее заметное влияние модификаторов наблюдается для конечной границы температурного перехода. В целом данные таблицы свидетельствуют о том, что введение модификаторов полимерного связующего приводит к смещению конечной границы температурного перехода в область более высоких температур.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенных исследований установлено, что используемые модификаторы оказывают существенное влияние на изменение величины модуля динамического сдвига в области высокоэластического состояния, а также на изменение температуры стеклования полимера.

Влияние модификаторов в основном реализуется в процессе их взаимодействия с полимерным связующим.

При рассмотрении температурных зависимостей G и $\text{tg}\delta$ можно также выделить то, что для представленной фрикционной композиции характерны две температуры стеклования, которые характеризуют теплостойкость каждой из компонент связующего [3].

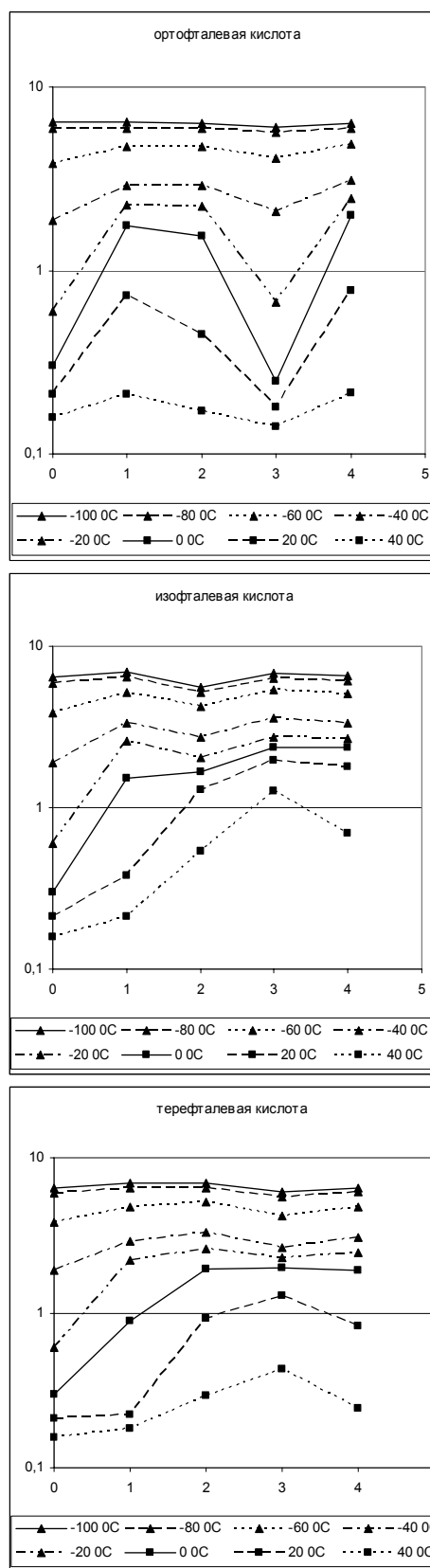


Рисунок 3 – Графики зависимости величины динамического модуля сдвига от содержания модификатора для различных температурных областей

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МОДИФИКАТОРОВ НА ПОЛИМЕРНОЕ СВЯЗУЮЩЕЕ ФРИКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ДМА

Характер изменения температур стеклования представлен в таблице 2.

Таблица 2

Характер изменения температур стеклования

Ортофталевая кислота	T ₁₁ , °C	T _{c1} , °C	T ₂₁ , °C	T ₁₂ , °C	T _{c2} , °C	T ₂₂ , °C
0	-73	-64	-56	-	-	-
1	-68	-56	-46	3	14	26
2	-65	-56	-49	-5	5	20
3	-70	-59	-51	-	-	-
4	-67	-55	-43	5	13	25
Изофталевая кислота	T ₁₁ , °C	T _{c1} , °C	T ₂₁ , °C	T ₁₂ , °C	T _{c2} , °C	T ₂₂ , °C
0	-73	-64	-56	-	-	-
1	-69	-57	-46	-8,5	0,7	12
2	-66	-53	-40	22	34	46
3	-64	-52	-37	32	43	57
4	-68	-55	-42	21	32	43
Терефталевая кислота	T ₁₁ , °C	T _{c1} , °C	T ₂₁ , °C	T ₁₂ , °C	T _{c2} , °C	T ₂₂ , °C
0	-73	-64	-56	-	-	-
1	-70	-59	-49	-11	-3	7
2	-68	-56	-44	-2	11	30
3	-72	-58	-43	10	23	38
4	-69	-58	-47	4	14	27

ЛИТЕРАТУРА

1. Смолин И.А., Кострыкина Г.И., Соловьёв М.Е. Модификация 1-4 цис-изопренового каучука карбоновыми кислотами./ Известия вузов Химия и химическая технология. 2002. – Т.45., №45.– Вып. 7. – С.64-65

2. Перепечко И.И. Акустические методы исследования полимеров. – М.: Химия, 1973. – 295 с.

3. Перепечко И.И. Введение в физику полимеров. – М.: Химия, 1978. – 312 с.

ПОЛНЫЙ СИНТЕЗ МОНОБРОМПРОИЗВОДНЫХ АЛКОКСИЗАМЕЩЕННЫХ D,L-ТЕТРОЗ

Ю.В. Мороженко, А.В. Савеченков.

В работе приводится описание различных путей синтеза монобромпроизводных алкоксизамещенных D,L-тетроз методом наращивания углеродной цепи замещенных ацеталей уксусного альдегида β-замещенными винилалкиловыми эфирами, установление структуры 2-бром-4-алкокси-1,1,3-триэтоксипутанов.

Известно, что тетразы и их модифицированные производные могут входить в состав соединений, обладающих потенциальной противоопухолевой и антивирусной активностью [1,2], а так же использоваться в

качестве универсальных синтонов в синтезе сфингозинов и керамидов [3]. В то же время отсутствуют серьезные природные источники тетроз, а получение их модифицированных производных из гексоз и пентоз сопряжено со