

УДК: 665.652.2+678.065

Структура і властивості

Композиционные материалы на основе вторичного полиэтилена, резиновой крошки и жидких каучуков с реакционноспособными функциональными группами

В. Д. Мышак, В.В. Семиног, В.П. Бойко, Л.В. Ермольчук, В.К. Грищенко, Е.В. Лебедев

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

Получены композиционные материалы (резинопласты) на основе вторичного полиэтилена низкой плотности (ВПЭ), дисперсной резиновой крошки и компатибилизаторов на основе жидких каучуков с функциональными группами. Проведено эпексидирование жидких каучуков перкислотами in situ. Показано, что при комнатной температуре образуется значительное количество эпексидных групп, наличие которых подтверждено химическими методами анализа и ИК-спектроскопией.

Ключевые слова: жидкие каучуки, функциональные группы, вторичный полиэтилен, резиновая крошка, эпексидирование.

Накопление отходов полимерной химии значительно загрязняет природную среду. Также острой проблемой защиты природной среды является утилизация изношенных шин и отходов промышленности резинотехнических изделий. Количество изношенных шин и других эластомерных отходов продолжает увеличиваться. Такие методы утилизации как сжигание, пиролиз или использование резиновой крошки в качестве наполнителя асфальтных покрытий оказались экономически неэффективными. Для решения этой проблемы требуются новые подходы. Наиболее экономичным и безопасным путем рециклинга этих материалов является их использование в качестве вторичного сырья. В последнее время, большой интерес вызывает исследование возможностей использования резиновых отходов в качестве наполнителей полимерных композиций на основе термопластичных матриц с целью получения ударостойких пластиков и термопластичных эластомеров [1–4], которые удачно совмещают свойства термопластов и резин и перспективны для применения в различных отраслях.

Такие материалы получают наполнением резиновой крошкой термопластов, однако для получения качественных материалов необходимо присутствие модифицирующих добавок с функциональными группами (компатибилизаторами или агентами), улучшающих совместимость и адгезию компонентов смеси, которые [1, 5–8] в процессе эксплуатации и переработки подвергаются процессам деструкции и окисления, вследствие чего, структура полимеров и резин претерпевает изменения. В них образуются кислородсодержащие функциональные группы (гидроксильные,

карбонильные, карбоксильные и др.) и ненасыщенные связи. При получении композиционных материалов на основе вторичного сырья, содержащего различные функциональные группы, в присутствии модифицирующих добавок, содержащих химически активные группы, способные к взаимодействию с функциональными группами компонентов полимерной смеси, можно ожидать улучшения совместимости компонентов исходной композиции и физико-механических свойств конечных композитов – резинопластов.

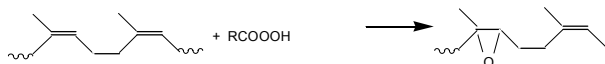
В качестве добавок используются различные полимеры с функциональными группами, сополимеры, привитые сополимеры и т.д. [9–12], а также натуральный каучук.

Перспективными продуктами для использования в качестве компатибилизаторов резинопластов являются жидкие углеводородные каучуки (ЖК) – линейные олигомерные продукты на основе олигодиенов. Их преимущества определяются рядом свойств: углеводородная природа, которая способствует хорошей совместимости с резиновой составляющей композиций и соответственно высокой адгезии к крошке [13, 14]; низкая вязкость, способствующая хорошему смешению всех компонентов смеси; ЖК легко поддаются функционализации, таким образом, в состав каучука может быть введена любая необходимая функциональная группа, способствующая совместимости резиновой крошки (РК) с термопластичной матрицей, обеспечивая, тем самым, высокие эксплуатационные характеристики композитов. Природу функциональных групп, их содержание

в ЖК можно регулировать в широких пределах, они сополимеризуются с образованием статистических или привитых блок-сополимеров, к ним легко прививаются низкомолекулярные продукты или полимерные цепи [15]. При этом их свойства зависят также от строения мономерного звена, молекулярной массы, микроструктуры, вязкости и пр. [14]. Известно [15], что модификация эластомеров олигомерными добавками является одним из способов регулирования их свойств (эластичность, прочность, твердость, динамические и усталостные характеристики и т.д.).

Одним из направлений функционализации ЖК является их эпексидирование, – введение эпексидной группы, которая в полимерной молекуле предоставляет широкие возможности для химических превращений в нужном направлении как с целью получения нового соединения, так и для модификации материалов и дисперсных систем. В качестве примера можно привести эпексидирование двойных связей блок-сополимера стирола и бутадиена с последующим разрывом эпексидного цикла для получения гидроксильных групп [16], введение эпексидных групп для улучшения адгезии эластомеров к волокнам [17], модификацию композиций, наполненных дисперсными наполнителями [18]. Особое внимание уделяется системам каучук–эпексидная смола (ЭС) для улучшения ударной вязкости ЭС и физико-механических свойств каучуков, в частности [19], а также для получения каучуков, содержащих эпексидные группы, путем их модификации различными химическими методами [20] или даже в процессе синтеза самого каучука [21].

Более перспективным представляется способ эпексидирования олигодиенов с использованием пероксида водорода (ПВ). Наиболее приемлемым нам кажется использование реакции Прилежаева [22]. По этой реакции эпексидирование осуществляется надкислотами, которые удобно получать непосредственно в реакционной системе *in situ* из кислоты и ПВ. При этом важен выбор катализатора [23]. В работе [24] использовали смеси: муравьиная кислота – ПВ или уксусная кислота – ПВ для эпексидирования полиизопрена:



Этот метод пригоден и для обработки поверхности твердых каучуков, а, следовательно, резиновой крошки [25]. Эпексидирование резиновой крошки (РК) как наполнителя в резинопластах на основе вторичного полиэтилена (ВПЭ) надкислотами приводит к химической связи обоих компонентов, то есть реакции эпексидных групп с кислородсодержащими группами на поверхности ВПЭ и, как следствие, улучшению совместности и адгезии компонентов, а также свойств резинопластов [20].

Цель настоящей работы – изучение процесса эпексидирования жидких каучуков надкислотами реакцией *in situ* и оценка модифицирующего действия ЖК с функциональными группами на формирование и свойства композиционных материалов на основе ВПЭ и дисперсной резиновой крошки (РК).

Экспериментальная часть.

Характеристика исходных материалов.

Для получения композиционного материала в качестве полимера-матрицы использовали ВПЭ из изношенной сельскохозяйственной пленки и полиэтиленовых изделий (ТУ63-178-84-81). В качестве наполнителя полимерной композиции (ПК) использовали РК, фракции 0,8–1,0 мм из металлокордных шин производства СДП «Завод по переработке изношенных шин» (г. Комсомольск, Полтавской обл.). Композиции готовили механическим смешением, при соотношении компонентов ВПЭ:РК, равным 50:50 % мас. Модифицирующие добавки, в виде функционализированных и исходных каучуков с гидроксильными и эпексидными группами, вводили в исследуемые композиции в количестве от 1 до 10 % мас. по отношению к массе РК. При этом, каучук наносили предварительно на РК и выдерживали в течение суток, после чего смешивали с ВПЭ и готовую смесь гомогенизировали в лабораторном одношнековом экструдере с диаметром шнека 25 мм и отношением длины шнека (L) к его диаметру (d) равным 15, при заданных деформационно-сдвиговых и температурных режимах (первая зона – 413 К, вторая зона – 423 К, головка – 443 К).

Полученный экструдат измельчали и формовали из него методом прессования образцы для физико-механических исследований, в виде двусторонних лопаток (ГОСТ 16336-78). Параметры прессования: температура - 433 К, давление - 2,5 МПа, с последующим охлаждением образцов до 298 К.

В качестве модифицирующих добавок (компабилизаторов) резинопластов использовали промышленные нефункциональные ЖК российского производства марки СКДН-Н (Ефремовский завод синтетического каучука) и марки ПБН (Воронежский филиал ФГУП «НИИСК»), а также функционализированные эпексидной группой их аналоги. Также использовали полибутадиен с концевыми гидроксильными группами и молекулярной массой 3000 (Krasol LBH 3000, производства Чехии).

Краткая характеристика этих продуктов приведена ниже:

Молекулярная масса каучуков около 2000.

- СКДН-Н: микроструктура – 80 % винильных звеньев; условная вязкость 170–215 с

- ПБН: микроструктура – 25 % винильных звеньев; условная вязкость 182,6 с

- Krasol LBH-3000: массовая доля гидроксильных групп 1,13 %. Продукт осушен вакуумированием

(10 мм рт. ст.) 2 ч при температуре 50 °С, вязкость (η) сухого продукта при температуре 20 °С составила 3,2 Па·с.

Методика эпоксидирования.

Функционализацию каучуков марок СКДН-Н и ПБН проводили методом эпоксидирования. С этой целью каучуки обрабатывали надкислотой, образующейся реакцией *in situ*, при взаимодействии органической кислоты и ПВ [24]. В качестве органической кислоты использовали муравьиную. В реактор, снабженный мешалкой, термометром и обратным холодильником, помещали навеску каучука (СКДН-Н, ПБН), растворяли в бензоле и прибавляли 85 %-ную муравьиную кислоту. Энергично перемешивая при комнатной температуре добавляли 25 %-ный пероксид водорода и выдерживали 4 ч. По окончании реакции продукт фильтровали и промывали водой до нейтральной среды, после чего сушили вакуумированием при температуре 80 °С до постоянной массы. Эпоксидные группы определяли титрованием раствором щелочи по методике [26]. Функциональность эпоксидированных каучуков (f) определяли по методике, изложенной в работе [27] и вычисляли по формуле:

$$f = \frac{\% \Phi Г \cdot M_n}{100 \Xi_{\Phi Г}},$$

где: % ФГ – содержание функциональных групп; M_n – среднечисловая молекулярная масса; $\Xi_{\Phi Г}$ – эквивалентная масса функциональной группы.

Методы исследования.

Структурные особенности эпоксидированных каучуков исследовали методом ИК-спектроскопии (ИК-спектрометр TENSOR-38 с Фурье преобразованием, фирмы BRUKER, Германия)

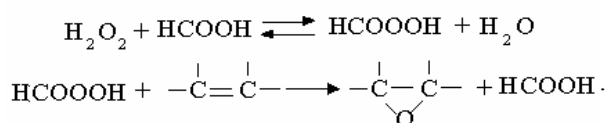
Оценочными критериями физико-механических свойств ПК, модифицированных ЖК с функциональными группами, были приняты разрушающее напряжение при растяжении (σ_p) и относительное удлинение ($\Delta \epsilon$). Измерение деформационных характеристик образцов композиций проводили на разрывной машине FU-1000 при скорости деформации 20 мм/мин., рабочая зона составляла 90 мм. Определяли предельные значения прочности σ_p и ϵ , а их средние значения рассчитывали по пяти образцам.

Результаты исследования и их обсуждение.

Использование ЖК с функциональными группами для модификации свойств композиционных материалов на основе вторичных термопластов и дисперсной РК из отработанных автомобильных шин весьма актуально. ЖК являются олигомерными низкомолекулярными промышленными продуктами, которые технологичны для различных процессов их функционализации. Одним из таких процессов является реакция эпоксидирования ЖК, когда действием различных окислителей на ненасыщенные соединения можно превратить их в эпоксины, то есть соединения,

содержащие эпоксидную группу. Как отмечалось [22], реакция Прилежаева – реакция органических надкислот с двойными связями олефинов, приобрела важное промышленное значение в производстве различных эпоксидированных продуктов. Нами была поставлена цель провести по этой реакции эпоксидирование промышленных марок каучуков СКДН-Н и ПБН непосредственно в реакционной системе *in situ* из кислоты и ПВ и использовать функционализированные ЖК в качестве модифицирующих добавок композиционных материалов на основе ВПЭ и дисперсной РК.

Процесс эпоксидирования каучуков марок СКДН-Н и ПБН вели по схеме с использованием муравьиной кислоты:



Как видно из наведенной схемы, в результате окисления двойных связей каучука системой ПВ – муравьиная кислота образуется продукт, содержащий эпоксидную группу, кроме того могут протекать и вторичные реакции, в том числе раскрытия цикла и образования продукта с какой-то долей сложноэфирных и гидроксильных групп, на что указывают данные ИК-спектроскопии. Реакцию проводили в мягких условиях при относительно невысокой температуре, тем самым максимально способствуя образованию продукта с эпоксигруппой и снижая вероятность протекания вторичных реакций. Результаты эпоксидирования ЖК муравьиной кислотой *in situ* приведены в табл. 1, из данных которой видно, что при комнатной температуре даже при непродолжительной (1 ч.) реакции образуется значительное количество эпоксидных групп. Повышение температуры до 333 К и времени прохождения реакции ведет к снижению содержания количества эпоксидных групп. У образцов, полученных при повышении температуры реакции до 333 К в растворителе, значительно увеличилась вязкость, что может быть связано раскрытием эпоксидных групп и образованием гидроксильных групп, которые реагируют между собой. Следует отметить, что проведение реакции без растворителя ведет к образованию сшитого продукта.

Результаты модификации жидкого каучука ПБН надмуравьиной кислотой *in situ* приведены в табл. 2.

Анализ данных показывает, что при температуре 293 К даже за 1 ч образуется значительное количество эпоксидных групп (около 7 %), увеличение продолжительности реакции до 4 ч ведет к значительному повышению содержания эпоксидных групп в продукте (15,5 %). Повышение температуры реакции до 339 К и времени ее прохождения до 4 ч ведет к снижению содержания количества эпоксидных групп в

Таблица 1. Свойства модифицированного СКДН-Н

№п/п	Температура реакции, К	Длительность реакции, час	Эпоксидные группы	
			Содержание, % мас.	Функциональность
1	293	2,5	13,77	7,73
2	333	4,0	6,48	3,01
3	293	4,0	9,01	4,19

каучуке, что может быть связано, как и в случае каучука СКДН-Н, с раскрытием цикла и образованием в нем других кислородсодержащих групп. Для ПБН каучука при повышенных температурах также наблюдалось значительное увеличение вязкости, аналогично каучуку СКДН-Н.

Структурные особенности и строение образцов каучука СКДН-Н, исходного (не функционализированного) и содержащего эпоксидной группы, для подтверждения справедливости приведенной схемы реакции эпоксидирования исследованы методом ИК-спектроскопии. На рис. 1 представлены ИК-спектры образцов каучука СКДН-Н – исходного (спектр 1) и функционализированного реакцией эпоксидирования (спектр 2). Из рисунка видно, что спектр образца функционализированного каучука существенно отличается от спектра исходного образца наличием дополнительных характеристических полос поглощения кислородсодержащих групп. На образование эпоксидной группы в каучуке указывает наличие в спектре триплетной полосы в области 800–950 см⁻¹, две из которых относятся к валентным колебаниям связи С–О эпоксидного кольца, (максимумы 811 и 895 см⁻¹) [28]. Кроме эпоксидных групп продукт реакции содержит небольшое количество других кислородсодержащих групп, на что указывает наличие полос сложноэфирной группы (1723 и 1178 см⁻¹), гидроксильных групп (1070 и 3450 см⁻¹).

Результаты исследований образцов исходного и эпоксидированного ПБН каучука методом ИК-спектроскопии представлены на рис. 2. Как и в случае каучука СКДН-Н, образец эпоксидированного ПБН кау-

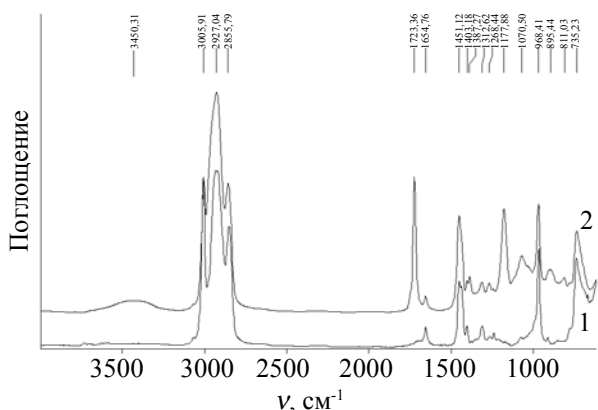


Рис. 1. ИК-спектры: исходного каучука СКДН-Н (1) и эпоксидированного СКДН-НЭ (2)

Таблица 2. Свойства модифицированного ПБН

№ п/п	Температура реакции, К	Длительность реакции, час	Эпоксидные группы	
			Содержание, % мас.	Функциональность
1	293	2,5	5,54	2,58
2	293	1,0	6,99	3,25
3	293	4,0	15,47	7,20
4	339	4,0	3,43	1,60
5	298	4,0	4,69	2,18

чука (спектр 2) существенно отличается от исходного образца (спектр 1) наличием дополнительных характеристических полос поглощения кислородсодержащих групп. Анализ спектра 2 эпоксидированного ПБН каучука показывает, что в результате химической реакции муравьиной надкислоты с непредельными связями каучука образуется эпоксидная группа, на что указывает образование плеча 908 см⁻¹ на максимуме 912 см⁻¹ (полоса валентных колебаний С–О связи эпоксидного кольца) [28, 29], которое слабо просматривается, так как перекрывается плечом триплета деформационных колебаний (=С–Н) связей при двойной связи в области 900–1000 см⁻¹. Наличие в спектре 2 интенсивных полос поглощения в области 1724, 1179 и 1069 см⁻¹ указывает на образование в каучуке некоторой доли сложноэфирных СОО-групп (полосы 1724, 1179 см⁻¹), гидроксильных групп (полосы 1069 и 3450 см⁻¹).

Таким образом, аналитически (методом титрования) и методом ИК-спектроскопии подтверждено образование в каучуках СКДН-Н и ПБН эпоксидных групп.

Свойства резинопластов.

Полученные эпоксидсодержащие каучуки СКДН-Н и ПБН, а также гидроксилсодержащий каучук марки Krasol LBH-3000 были использованы в качестве компатибилизаторов для модификации смесей на основе ВПЭ и дисперсной РК при получении композиционных материалов (КМ). Для модификации была выбрана смесь ВПЭ и РК при массовом соотношении

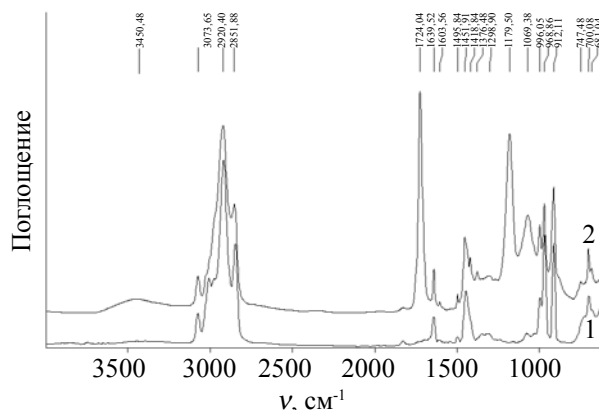


Рис. 2. ИК-спектры: исходного каучука ПБН (1) и эпоксидированного ПБН (2)

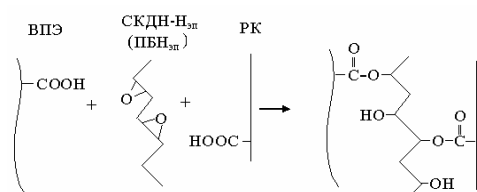
Таблица 3. Результаты физико-механических испытаний КМ

Композиция	Разрушающее напряжение при растяжении (σ_p), МПа	Относительное удлинение при растяжении ($\Delta\varepsilon$), %
ВПЭ – РК (50:50)	6,7	15,5
ВПЭ – (РК+1% СКДН-Н)	6,3	18,7
ВПЭ – (РК+2% СКДН-Н)	5,1	18,4
ВПЭ – (РК+5% СКДН-Н)	5,8	19,0
ВПЭ – (РК+10% СКДН-Н)	6,0	24,7
ВПЭ – (РК+1% СКДН-Нэп)	7,2	27,1
ВПЭ – (РК+2% СКДН-Нэп)	6,3	18,7
ВПЭ – (РК+5% СКДН-Нэп)	4,2	23,0
ВПЭ – (РК+10% СКДН-Нэп)	5,1	27,8
ВПЭ – (РК+1% ПБН)	5,6	19,7
ВПЭ – (РК+2% ПБН)	5,8	21,2
ВПЭ – (РК+5% ПБН)	5,9	21,9
ВПЭ – (РК+10% ПБН)	5,6	21,9
ВПЭ – (РК+1% ПБНэп)	5,9	23,9
ВПЭ – (РК+2% ПБНэп)	5,5	23,4
ВПЭ – (РК+5% ПБНэп)	5,4	23,8
ВПЭ – (РК+10% ПБНэп)	4,5	25,2
ВПЭ – (РК + 1 % LBH)	6,7	47,0
ВПЭ – (РК + 2 % LBH)	5,5	37,0
ВПЭ – (РК + 5 % LBH)	4,3	38,3
ВПЭ – (РК + 10 % LBH)	3,9	75,0

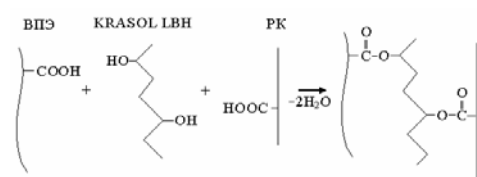
50:50. Компатибилизаторы (исходные и функционализированные каучуки СКДН-Н и ПБН) брались в массовом отношении к массе РК в количестве 1, 2, 5 и 10 % мас.

При введении в состав композиций на основе вторичного сырья – ВПЭ и РК компатибилизаторов в виде исходных или функционализированных ЖК, которые содержат химически активные эпоксидные или гидроксильные группы, способные к взаимодействию с функциональными группами, расположенными на поверхности ВПЭ и РК, можно ожидать улучшения совместимости компонентов, повышения адгезии между ними и физико-механических свойств КМ. Схемы возможных взаимодействий представлены ниже:

а) при использовании эпоксидированного каучука



б) при использовании гидроксилсодержащего каучука марки Krasol LBH-3000



Проведены физико-механические испытания для всех образцов КМ, результаты которых представлены в табл. 3.

Данные табл. 3 показывают, что использование каучуков СКДН-Н, ПБН и KRASOL LBH -3000 с функциональными эпоксидными и гидроксильными группами и их не функционализированных аналогов в качестве компатибилизаторов КМ на основе ВПЭ и РК показывает, что физико-механические характеристики КМ зависят от типа функциональной группы каучука и его содержания в смеси. Сравнение σ_p образцов КМ в присутствии компатибилизаторов в виде каучука СКДН-Н исходного (не функционализированного) и содержащего эпоксидную группу в количестве 1 % мас. показывает, что наличие функциональной эпоксигруппы в каучуке приводит к повышению σ_p на 14,3 %. Увеличение содержания СКДН-Н каучука с 1 до 10 % мас. в КМ не приводит к дальнейшему повышению σ_p . Аналогичные зависимости σ_p наблюдаются и для образцов КМ, в которых в качестве компатибилизатора использован каучук ПБН, исходный (не функционализированный) и содержащий эпоксидную группу, а также гидроксилсодержащий каучук KRASOL LBH-3000. Как видно из данных табл. 3, оптимальное количество каучука с функциональными группами в КМ должно быть в пределах 1 % мас., поскольку увеличение его содержания в композициях до 10 % мас. ведет к снижению σ_p , что может быть связано с выделением каучука в отдельную фазу.

Сравнение результатов испытаний образцов КМ

на изменение относительного удлинения при растяжении ($\Delta\varepsilon$) показывает, что $\Delta\varepsilon$ образцов КМ, как и σ_p , зависит от типа каучука – компатабилизатора, наличия и типа функциональной группы, а также его содержания в смеси. Видим, что $\Delta\varepsilon$ образцов КМ в присутствии компатабилизаторов в виде каучука СКДН-Н, содержащего эпоксидную группу в количестве 1 % мас., приводит к повышению $\Delta\varepsilon$ на 44,5 % в сравнении с образцом КМ, модифицированным исходным не функционализированным СКДН-Н. Для образцов КМ, в которых в качестве компатабилизатора использован каучук ПБН, соблюдаются те же закономерности. Использование в качестве компатабилизаторов КМ каучука с функциональной гидроксильной группой типа KRASOL LBH-3000 приводит к значительному повышению $\Delta\varepsilon$ (203 %) в сравнении с контрольным образцом без компатабилизатора. Более высокое $\Delta\varepsilon$ образцов КМ с использованием каучука KRASOL LBH-3000 указывает на важную роль длины макромолекул модификатора, то есть его молекулярной массы.

Увеличение содержания компатабилизатора в КМ как в виде исходных каучуков, так и содержащих функциональные эпокси- или гидроксильные группы от 1 до 10 % мас., приводит к дальнейшему повышению $\Delta\varepsilon$, что свидетельствует о вкладе в значение этого показателя образующейся определенной доли непрерывной каучуковой фазы, которая имеет более высокое удлинение [30].

Таким образом, проведенные исследования показали, что обработка бесфункциональных жидких каучуков муравьиной надкислотой реакцией *in situ* успешно приводит к введению в них эпоксидных групп. Использование полученных ЖК с функциональными эпоксидными и гидроксильными группами в качестве компатабилизаторов КМ на основе ВПЭ и РК позволяет улучшить физико-механические характеристики, процессы их смешения и гомогенизации, способствует совместимости и химическому взаимодействию компонентов полимерной матрицы.

Литература

1. Мышак В.Д., Лебедев Е.В., Баранцова А.В., Грищенко В.К., Бусько Н.А., Семиног В.В. // Полімер. журн. – 2006. – **28**, № 3. – С. 246-254.
2. Кузнецова О.П., Жорина Л.А., Прут Э.В. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. – 2004. – **46**, № 2. – С. 275-284.
3. Naskar A.K., Bhowmick A.K. and De S.K. // Polymer Eng. and Sci. – 2001. – 41, № 6. – Р. 64.
4. Шалыганов Э.Ф., Анисимов П.В., Борисов Е.М. и др. // Каучук и резина. – 2005. – № 1. – С. 16-18.
5. Кирилова Э.И., Шульгина Э.С. Старение и стабилизация термопластиков. – Л.: Химия, 1988. – 240 с.
6. Брык М.Т. Деструкция наполненных полимеров. – М.: Химия, 1989. – 192 с.
7. Мамуна Е.П., Мышак В.Д., Семенович Г.М., Лебедев Е.В. // Пласт. массы. – 1990. – № 9. – С. 48-54.
8. Brewis D.M., Briggs D. // Polymer. – 1981. – **22**, No. 1. – Р. 7-16.
9. Пол Д., Ньмен С. Полимерные смеси (в 2 ч.) – М.: Мир, 1981 – Т. 1. – 548 с.
10. Лебедев Е.В. Межфазная область в полимер-полимерных системах. В.кн.: Физикохимия многокомпонентных полимерных систем. В 2-х т. / Под общей ред. Липатова Ю.С. – Киев: Наук. думка, 1986. – С. 74-88.
11. Сирота А.Г. Модификация структуры и свойств полиолефинов. – Л.: Химия, 1974. – 152 с.
12. Мышак В.Д., Грищенко В.К., Сірик О.М., Бойко В.П., Мужев В.В., Лебедев Е.В. // Полімер. журн. – 2011. – **33**, № 2. – С. 133-139.
13. Stark F.J., Jr. // Rubber World. – 1989. – **200**, No. 1. – Р. 16, 18-22.
14. Могилевич Г.Г., Туров Б.С., Морозов Ю.Л. и др. Жидкие углеводородные каучуки. – М.: Химия, 1983. – 200 с.
15. Титорский И.А., Потапов Е.Э., Шварц А.Г. Химическая модификация эластомеров. – М.: Химия, 1993. – 304 с.
16. Титорский И.А., Буканова Е.Ф., Шерстнева Л.Ф., Лоскутова И.Б. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. – 1983. – **25**, № 2. – С. 418-422.
17. Marasek T., Slusarski L., Parasiewicz W. // Elastomery. – 2000. – **4**, No. 1. – Р. 15-22;
18. Yu Y.T., Mark J.E., Pham Q.T., Engelhardt M. // J. Appl. Polym. Sci. – 2001. – **82**, No. 6. – Р. 1391-1403.
19. Бойко В.П., Агеева В.В., Ермольчук Л.И., Семиног В.В., Мышак В.Д., Грищенко В.К., Лебедев Е.В. // Полімер. журн. – 2007. – **29**, № 2. – С. 137-142.
20. Ермольчук Л.В., Бойко В.П., Грищенко В.К., Лебедев Е.В. // Вопр. химии и хим. технол. – 2008. – № 5. – С. 53-58.
21. Hu Yuming. // Reguxing Shuzhi. – 2000. – **15**, No. 3. – Р. 21-24;
22. Ли Дж. Дж. Именные реакции. Механизмы органических реакций. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. – 2006. – С. 282.
23. Zuchowska D. // Polimery. – 1986. – **31**, № 6. – Р. 358-364.
24. Kouzai H., Kushina S., Ikeda Y. // Kobunshi Ronbunshu. – 2004. – **61**, № 6. – Р. 358-364.
25. Пат. 2837827 Япония, C1 C08J7/14 Method for surface treatment of a rubber product / Кава Н., Sugai T., Yamada Y. (JP) Fr. Demande JP Appl. – Оpubл. 03.10.03. – 15 с.
26. Торонцева А.М., Белгородская К.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и

- технологии высокомолекулярных соединений. – Л.: Химия, Ленингр. отд., 1972. – 311 с.
27. Бойко В. П. // Полімер. журн. – 2002. – 24, № 1. – С. 52-57.
28. Тарутин Л.И., Позднякова Ф.О. Спектральный анализ полимеров. - Л.: Химия, 1986. – 248 с.
29. Наканаси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. – М.: Мир, 1965. – 216 с.
30. Гончарук Г.П., Кнунянц М.И., Серенко О.А., Крючков А.Н. // Каучук и резина. – 1999. - № 2. – С. 9-12.

Поступила в редакцию 22 апреля 2013 г.

Композиційні матеріали на основі вторинного поліетилену, гумової крихти та рідких каучуків з реакційноздатними функціональними групами

В.Д. Мишак, В.В. Семиног, В.П. Бойко, Л.В. Єрмольчук, В.К. Грищенко, Є.В. Лебедєв

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

Отримані композиційні матеріали (гумопласти) на основі вторинного поліетилену низької щільності, дисперсної гумової крихти та компатибілізаторів на основі рідких каучуків з функціональними групами. Проведено епоксидування рідких каучуків перкислотами in situ. Показано, що за кімнатної температури утворюється значна кількість епоксидних груп, наявність яких підтверджена хімічними методами аналізу та ІЧ-спектроскопією.

Ключові слова: рідкі каучуки, функціональні групи, вторинний поліетилен, гумова крихта, епоксидування.

Polymeric composites based on secondary polyethylene and high dispersed rubber crumb

V.D. Myshak, V.V. Seminog, V.P. Bojko, L.V. Ermol'chuk, V.K. Grishchenko, E.V. Lebedev

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine
48, Kharkivske shause, Kyiv, 02160, Ukraine

The regularities of the creation rubber-plastics on the base of the secondary polyethylene of low density, primary polyethylene, dispersed rubber crumb and modifiers based on liquid rubber with functional groups have been investigated. Their structure and physico-mechanical characteristics have been studied.

Key words: liquid rubber, functional groups, secondary polyethylene, rubber crumb, епоксидирование.