

на правах рукописи

ХАКИМУЛЛИН ЮРИЙ НУРИЕВИЧ

**ВЫСОКОНАПОЛНЕННЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ
СТРОИТЕЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ НАСЫЩЕННЫХ
ЭЛАСТОМЕРОВ**

05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Казань - 2003

Работа выполнена в Научно-исследовательском институте полимеров и спецкаучуков Казанского государственного технологического университета.

Научный консультант - доктор технических наук,
профессор Вольфсон Светослав Исаакович

Официальные оппоненты: доктор технических наук,
профессор Корнев Анатолий Ефимович

доктор технических наук
профессор Стоянов Олег Владиславович

доктор технических наук
профессор Абдрахманова Ляйля Абдулловна

Ведущая организация: АООТ «НИИ Эластомерных материалов
изделий», г. Москва

Защита диссертации состоится « 11 » июня 2003г. в 10 час. на заседании диссертационного совета Д 212.080.01 в Казанском государственном технологическом университете по адресу: 420015, г. Казань, ул. К.Маркса, 68, зал заседаний Ученого совета.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Казанского государственного технологического университета

Автореферат разослан «25» апр 2003г.

Ученый секретарь
диссертационного Совета,
кандидат технических наук, доцент



Н.А.Охотина

Общая характеристика работы.

Актуальность проблемы. В современных условиях наблюдается устойчивая тенденция увеличения потребления полимерных композиционных материалов, эксплуатирующихся в атмосферных условиях в первую очередь в строительстве. Наибольшее распространение среди них в качестве герметизирующих, гидроизоляционных и кровельных материалов, способных долговременно и эффективно противостоять воздействию таких агрессивных факторов как ультрафиолет (УФ), озон, радиация, вода, в широком температурном диапазоне от -60 до $+100$ °С, находят композиции на основе насыщенных олигомеров, эластомеров и термоэластопластов (ТЭП).

Герметизирующие композиции на основе реакционноспособных олигомеров в последние годы приобретают все более возрастающее значение. Особое место среди них занимают композиции на основе полисульфидных олигомеров (ПСО), основным представителем которых является жидкий тиokol (ЖТ). Однако их применение ограничивалось до конца 80-х годов 20-го столетия главным образом специальными целями, в то время как в строительстве объем потребления не превышал 10,% а выпускаемые тиokolовые герметики были малонаполненными.

Хотя научные основы отверждения и модификации тиokolовых герметиков в основном были уже заложены, однако, при разработке высоконаполненных герметиков на основе ПСО, особенно с использованием тиолсодержащего полиэфира – ТПМ-2 полимера, пришлось столкнуться с практически полным отсутствием исследований по: - влиянию инертных наполнителей, прежде всего, мела, на технологические свойства, кинетику отверждения, физико-механические и эксплуатационные свойства; - по установлению закономерностей изменения вязкостных и тиксотропных свойств наполненных композиций в зависимости от природы ПСО и состава; - по нахождению высокоэффективных реакционноспособных модификаторов комплексного действия, способствующих улучшению физико-механических и адгезионных свойств. В связи с этим появилась потребность в разработке научных основ получения высоконаполненных герметиков на основе ПСО с высокой адгезией к различным субстратам, обеспечивающих строительным конструкциям водонепроницаемость и долговечность.

Большое распространение в связи с практически неограниченной сырьевой базой и невысокой стоимостью получили нефтяные битумы. Присущие битумам недостатки, ускоренное атмосферное старение и узкий температурный интервал пластичности, наиболее эффективно устраняются путем модификации их полимерами, прежде всего дивинилстирольными ТЭП (ДСТ). Вместе с тем, в связи с невысокой долговечностью ДСТ, во многих ведущих странах проводятся исследования по его замене в композициях кровельного и дорожного назначения. Гораздо более привлекательны по широте варьирования химического состава и свойств смесевые ТЭПы, представляющие собой высокодисперсные механические смеси одного из промышленных термопластов с одним или двумя типами эластомеров. Этот относительно новый класс полимеров для модификации битумов практически не использовался.

В последние годы происходит постепенная замена битумных и битумно-полимерных кровельных материалов на более долговечные резиновые. Резины на основе насыщенного по основной цепи этиленпропилендиенового каучука (СКЭПТ) и малоненасыщенного бутилкаучука (БК) наиболее приемлемы по физико-механическим и

эксплуатационным свойствам в качестве кровельных и гидроизоляционных покрытий как рулонных, так и мастичных, однако вопросы повышения их стойкости к атмосферному старению и придания негорючести, при сохранении требуемого уровня основных свойств, остаются до конца нерешенными.

Цель диссертации - разработка физико-химических основ и технологии получения высоконаполненных композиций на основе ПСО, насыщенных эластомеров и смесевых ТЭП способных эффективно эксплуатироваться в атмосферных условиях в качестве герметизирующих и гидроизоляционных материалов, а также добавок – модификаторов битумов.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

-установить закономерности и механизмы отверждения, модификации и усиления герметиков на основе ПСО различной природы в условиях высокого наполнения.

-выявить закономерности и механизмы модификации нефтяных битумов эластомерами и смесевыми ТЭП.

-оптимизировать составы резин на основе СКЭПТ и БК, изучить их поведение в условиях различных видов старения и влияние антипиренов на их горение.

-разработать и реализовать промышленные технологии производства и применение новых герметиков на основе ПСО, кровельных и гидроизоляционных материалов на основе эластомеров и битум-эластомерных композиций.

Научная новизна работы заключается в установлении закономерностей и механизмов химической и физико-химической модификации и оптимизации рецептурно-технологических факторов получения и переработки композиций на основе насыщенных эластомеров. Развиваемые подходы позволяют целенаправленно регулировать технологические, физико-механические и эксплуатационные характеристики таких композиционных материалов.

Предложены механизмы химической модификации жидких тиоколов как на стадии синтеза при получении сополимерного с эпоксидной смолой тиокола, так и при получении тиоколовых герметиков, путем введения ненасыщенных полиэфиров. Показано активное участие модифицирующих добавок в образовании в процессе отверждения дополнительных разветвлений и трехмерной сетки. Определены закономерности и механизм отверждения, а также свойства тиоуретановых композиций с использованием ПСО и олигоизоцианатов на основе простых полиэфиров. Установлено существенное влияние природы олигомеров, их полярности и взаимной совместимости на процессы отверждения, усиливающий эффект от использования наполнителей и конечные свойства герметиков.

Выявлено влияние структуры и состава диоксида марганца на скорость отверждения и свойства тиоколовых герметиков. Установлено, что в зависимости от структуры диоксида марганца и его однородности, отверждение ЖТ может протекать по разным механизмам. Показано, что активность диоксида марганца влияет только на скорость вулканизации. Впервые установлена возможность отверждения ЖТ оксидом цинка в присутствии эпоксидной диановой смолы. По результатам изучения структуры и свойств полученных композиций предложен механизм отверждения, протекающий с образованием сополимерных структур.

Установлены закономерности влияния наполнителей различной природы на реологические и физико-механические свойства композиции в зависимости от природы

ПСО. Введение наполнителей приводит к ускорению процессов отверждения ПСО диоксидом марганца. Эффекты ускорения и усиления зависят от природы ПСО и сильнее проявляются при использовании тиолсодержащих полиэфиров. Установлено, что в герметиках на основе ПСО мел, как наполнитель, оказывает усиливающее действие, обусловленное межфазным физическим взаимодействием.

Впервые установлены закономерности модификации битума отверждающимся ЖТ. Методом ЯМР изучены кинетические закономерности процессов отверждения тиокола в среде битума. Показано, что в зависимости от типа отвердителя, битум может оказывать как замедляющее, так и ускоряющее действие на процесс отверждения ЖТ.

Впервые исследованы релаксационные и реологические свойства битумов, модифицированных смесевым ТЭП и его компонентами. Все модификаторы затормаживают релаксационные процессы, что связано в основном с адсорбцией мальтеновой фракции битума макромолекулами полимеров. Методами оптической микроскопии и ЯМР определены характер изменения структуры битума при модификации его ТЭП и концентрация последних, при которой происходит инверсия фаз.

Выявлено влияние состава резин на основе СКЭПТ и БК на их долговечность в условиях климатического, радиационного и термического старения. Изучение огнестойкости резин при введении антипиренов позволило предложить механизмы горения в тонкослойных резиновых материалах в зависимости от толщины покрытия и вида горения и установить положительное влияние технического углерода (ТУ) на огнестойкость.

Практическая значимость. Целенаправленное регулирования реологических свойств высоконаполненных композиций на основе ПСО различной природы позволило перейти на использование отечественного сырья и сократить импорт дефицитных и дорогостоящих компонентов. Сравнительный анализ влияния типа ПСО, природы и содержания наполнителей, состава герметиков на технологические, деформационно-прочностные и эксплуатационные свойства позволил установить границы применимости жидкого тиокола и ТПМ-2 полимера в герметиках строительного назначения и сократить в них содержание ТПМ-2 полимера на 20 – 25% и жидкого тиокола на 50% по сравнению с существующими.

Сформулированы требования к составу битумов, модифицированных смесевыми ТЭП и эластомерами, и разработаны битумно-эластомерные композиции гидроизоляционного и кровельного назначения с регулируемой адгезией к строительным материалам и высокой долговечностью.

По результатам изучения взаимосвязи состава (тип и содержание наполнителей, вулканизирующей группы, антипиренов и эластомеров) со свойствами резин разработаны рулонные кровельные материалы на основе СКЭПТ с повышенной долговечностью и огнестойкостью.

Установленные в работе закономерности легли в основу промышленно освоенных на ОАО “Казанский завод СК” строительных герметиков нового поколения трех видов: СГ-1, СГ-1Мт, СГ-1Мс серого и белого цветов; рулонных кровельных материалов “Кросил” и “Тэлкров”, битумнополимерных мастик марок ПБС-А, ПБС-Б, эластомерной мастики МГ-1; В ООО “Альтея” освоено производство битумно-полимерного рулонного наплавленного материала “Бистерол”. Разработанные материалы нашли широкое использование на строительных объектах РФ. Разработаны: - тиоколовый герметик ТГС-06, используемый для

герметизации стеклопакетов; - тиоколовый компаунд «Тиокров» кровельного назначения и организовано их опытно- промышленное производство.

В результате внедрения разработанных материалов и технологий, изложенных в работе, получен экономический эффект, составляющий более 10 миллионов рублей.

Апробация работы и публикации

Материалы диссертационной работы докладывались и обсуждались на:

Всесоюзной конференции «Повышение качества продукции и ресурсосберегающей технологии в резиновой промышленности», Ярославль, 1985г. Всесоюзном семинаре «Перспективные эластомеры и эластомер-олигомерные композиции для резинотехнических изделий», Москва, 1986г. Международной конференции по каучуку и резине «Rubber-94», Москва, 1994г. Второй – девятой Российских научно-практических конференциях резинщиков «Сырье и материалы для резиновой промышленности», Москва, 1995-2002гг. Вторых, четвертых, пятых академических чтениях РААСН, Казань-96, Пенза-98, Воронеж-99. Шестой-восьмой международных конференциях по химии и физикохимии олигомеров, Казань-97, Пермь-2000, Черноголовка-2002, На XVI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии, Москва 1998г. На V –IX Всероссийских конференциях «Структура и динамика молекулярных систем», Йошкар-Ола, 1998-2002г. International Conference SDSMS – 99 Panevėžys, Lithuania. 1999г. International conference on Polymer Characterisation POLYCHAR-7, Denton, USA, 1999г. Sixth European Symposium on Polymer Blends, Germany, Mainz, 1999г. Международной конференции «Долговечность и защита конструкции от коррозии», Москва, 1998г. Международной конференции «Химия и экология композиционных материалов на основе битумных эмульсий и модифицированного битума», Минск, 1999г. 5 Международной конференции по интенсификации нефтехимических процессов «Нефтехимия-99», Нижнекамск, 1999г. Первых Кирпичниковских чтениях «Деструкции и стабилизация полимеров. Молодые ученые - третьему тысячелетию», Казань, 2000г. XX Symposium of Rheology, Karacharovo, 2000г. Втором Всероссийском Каргинском симпозиуме «Химия и физика полимеров в начале XXI века», Черноголовка, 2000г. X-XII International conference Mechanics of Composite Materials, Riga, 1998-2002 г.г. Международных научно-технических конференциях «Композиционные строительные материалы. Теория и практика», Пенза, 2000 - 2002г. XXI Международной научно-практической конференции «Композиционные материалы в промышленности. Славполиком», Ялта, 2001г. IX конференции РАН «Деструкции и стабилизации полимеров», Москва, 2001г. Российской научно-практической конференции «Проблемы производства и применения дорожных битумов», Казань, 2001г. Первой международной научно-технической конференции «Гидроизоляционные материалы – XXI век» «Aqua STOP», Санкт-Петербург, 2001г. Российской научно-технической конференции «Проблемы реологии полимерных и биомедицинских систем», Саратов, 2001г. Первой Всероссийской конференции по каучуку и резине, Москва, 2002г.

По теме диссертации опубликовано 130 научных работ, важнейшие из которых указаны в автореферате.

Личный вклад автора в опубликованных в соавторстве работах заключается в постановке целей и задач исследований, выборе методов выполнения экспериментов и в непосредственном участии в проведении экспериментов, их

анализе и обобщении результатов, формулировке научных выводов. Вклад автора является решающим во всех разделах работы.

Автор выражает искреннюю признательность профессору Хозину В.Г. и доценту Мурафе А.В. за участие в выполнении и обсуждении работ касающихся модификации нефтяных битумов эластомерами, выполненных в КГАСА и всем коллегам, принимавшим участие в работе или обсуждении.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и приложений, изложенных на 395 страницах, включая 144 рисунков, 89 таблиц и список используемой литературы из 443 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Эластомерные материалы в строительстве

В главе обобщены литературные данные по использованию и возможностям применения эластомеров в строительстве в качестве герметизирующих, кровельных и гидроизоляционных материалов, а также модификаторов битума. Проведенный анализ позволил сформулировать основные задачи и пути их решения.

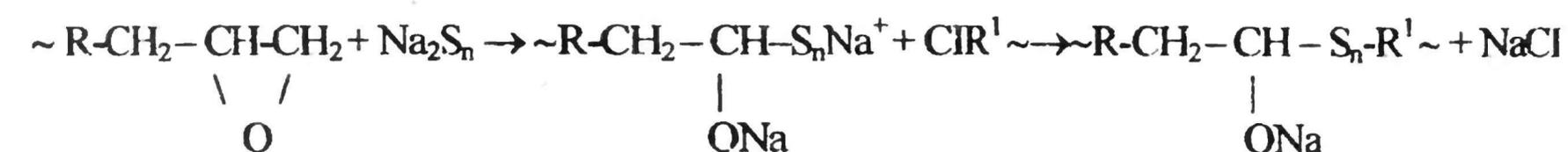
Отверждение, структура, свойства и применение герметиков на основе ПСО

Используемые в промышленных тиоколовых герметиках способы введения эпоксидных диановых смол, широко распространенных как эффективные адгезионные добавки, недостаточно селективны и не обеспечивают 100% взаимодействие олигомеров друг с другом, поэтому в герметике всегда присутствуют тиокол и эпоксидная смола в неотвержденном виде, существенно ухудшая как прочностные, так и адгезионные свойства.

Самым предпочтительным оказалось введение эпоксидной диановой смолы в тиокол в процессе синтеза. Анализ протонных спектров и спектров ЯМР ^{13}C такого тиокола показал, что в нем отсутствуют сигналы от нераскрытого эпоксидного кольца, и он представляет собой смесь продуктов, с преимущественным содержанием сополимерных фрагментов.

Наиболее регулярной последовательность чередования полисульфидных и эпоксидных блоков в сополимере оказалась при содержании в тиоколе 13% мас. эпоксидной смолы. Отсюда можно предположить следующий механизм формирования сополимерных структур в данных олигомерах:

-сополимеризация путем первоначального взаимодействия эпоксидной смолы с полисульфидом натрия с образованием дополнительных разветвлений:



-дальнейшее взаимодействие полученного соединения с галогенидами приводит к удлинению полимерной цепи с образованием сополимерных структур. Возможно также образование сополимера по обычной схеме синтеза ЖТ с последующим участием в реакции эпоксидной смолы.

Введение в состав основной цепи олигомера жёстких фрагментов эпоксидной смолы увеличивает интенсивность межмолекулярных взаимодействий, что проявляется в повышении вязкости по сравнению с промышленным тиоколом при одинаковой молекулярной массе и увеличении параметра растворимости. Плотность поперечных химических связей для герметиков на основе сополимерного тиокола выше теоретической на 20% и превышает таковую для промышленных герметиков, несмотря на уменьшение содержания разветвляющего агента трихлорпропана (ТХП) с 2 до 0,5% мол. Это служит прямым доказательством появления дополнительных разветвлений в процессе синтеза тиокола, по приведенной выше схеме.

Герметики на основе разработанного сополимерного тиокола обладают высокими прочностными свойствами и адгезией к различным материалам без дополнительного прогрева и превосходят серийные на основе промышленного тиокола по этим показателям в среднем на 20-30%. Зависимость основных свойств вулканизатов сополимерных тиоколов от содержания эпоксидной смолы носит экстремальный характер. В меньшей степени, по сравнению с промышленными составами, они подвержены старению в различных средах (воздух, вода, топливо). Особенно это проявляется в наиболее жестких режимах старения (рис. 1). Герметизирующие пасты на основе сополимерного тиокола обладают повышенной стабильностью при хранении до использования. С учетом установленных достоинств использование сополимерных тиоколов можно рекомендовать в композициях для герметизации аэродромных и межпанельных стыков, и в качестве основы мастичных кровельных покрытий.

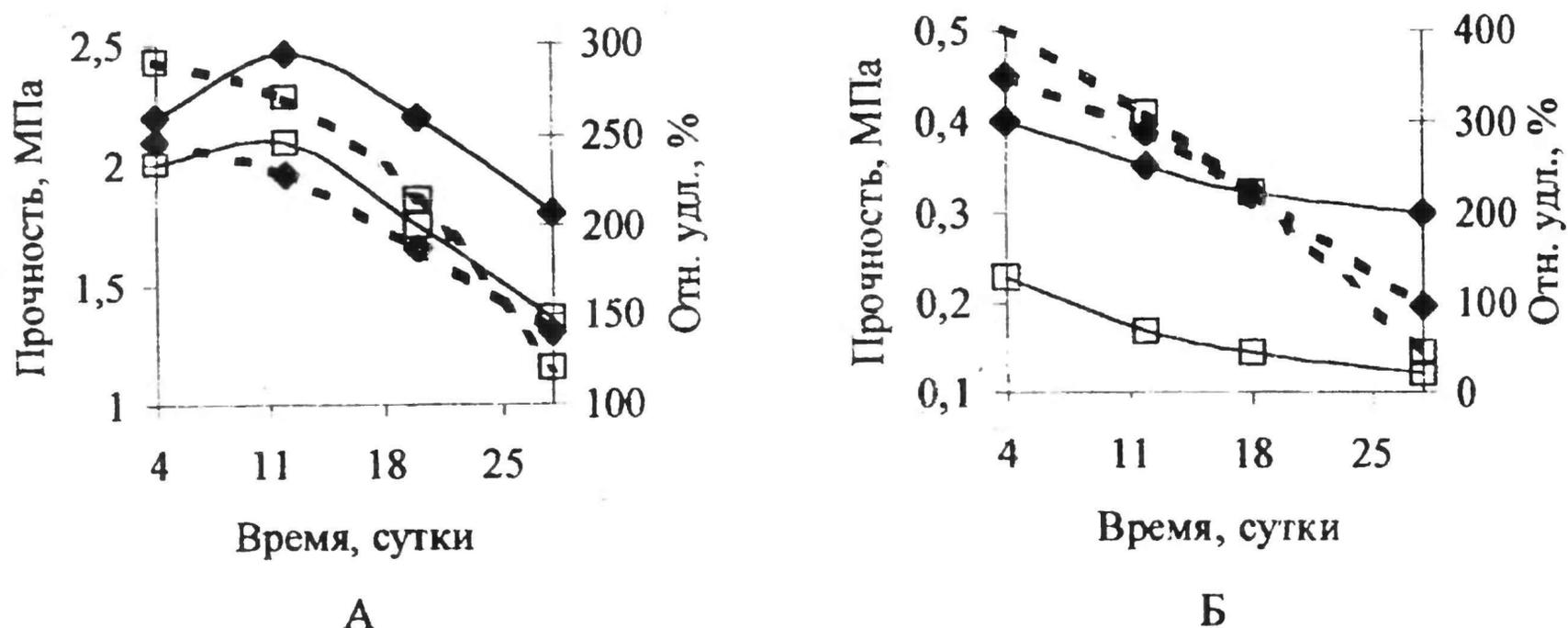


Рис. 1 Изменение условной прочности в момент разрыва (-) и относительного удлинения в момент разрыва (- - -) при термостарении на воздухе (125°С) герметиков с разными наполнителями: (А-техн. углерод, Б-мел) на основе сополимерного (◆) и промышленного (□) тиоколов.

Перспективной представляется модификация ЖТ ненасыщенными соединениями олигомерного типа, позволяющая получать сополимерные герметики с улучшенным комплексом свойств. Анализ условий переработки и уровня свойств, предъявляемых к герметикам для стеклопакетов позволил сформулировать требования к адгезионным добавкам, в соответствии с которыми была синтезирована серия ненасыщенных полиэфиров (НПЭ) с концевыми карбоксильными группами, отличающихся молекулярной массой и составом, содержащими различные по активности двойные связи, путем

использования сочетаний малеинового (МА), эндикового (ЭА) и фталевого (ФА) ангидридов. Значительное изменение всех изученных свойств наблюдается при введении 2,0–3,0 мас. ч такого НПЭ. Это связано с активным участием ненасыщенных связей НПЭ в формировании трехмерной структуры герметика в процессе отверждения, о чем свидетельствует увеличение плотности химической сетки вплоть до значений, превышающих теоретически рассчитанное. Механизм взаимодействия двойных связей НПЭ с SH-группами тиокола радикальный, и процесс инициируется неорганической перекисью (диоксидом марганца) и третичным амином.

Оценка кинетики отверждения по времени спин-спиновой релаксации T_2 свидетельствует о том, что герметики с НПЭ, содержащими в своем составе преимущественно ЭА, отверждаются быстрее. Замена в составе НПЭ МА на ФА приводит к замедлению процесса отверждения. Влияние на скорость отверждения тиоколовых герметиков состава ПЭ хорошо увязывается со структурой последних, количеством и активностью двойных связей, установленных методами ЯМР - высокого разрешения. В достаточно мягких условиях отверждения тиоколовых герметиков двойные связи МА мало эффективны, в то время как двойные связи ЭА взаимодействуют с концевыми SH-группами тиокола количественно, практически целиком, способствуя увеличению плотности поперечных связей, прочностных и адгезионных свойств герметиков (рис.2).

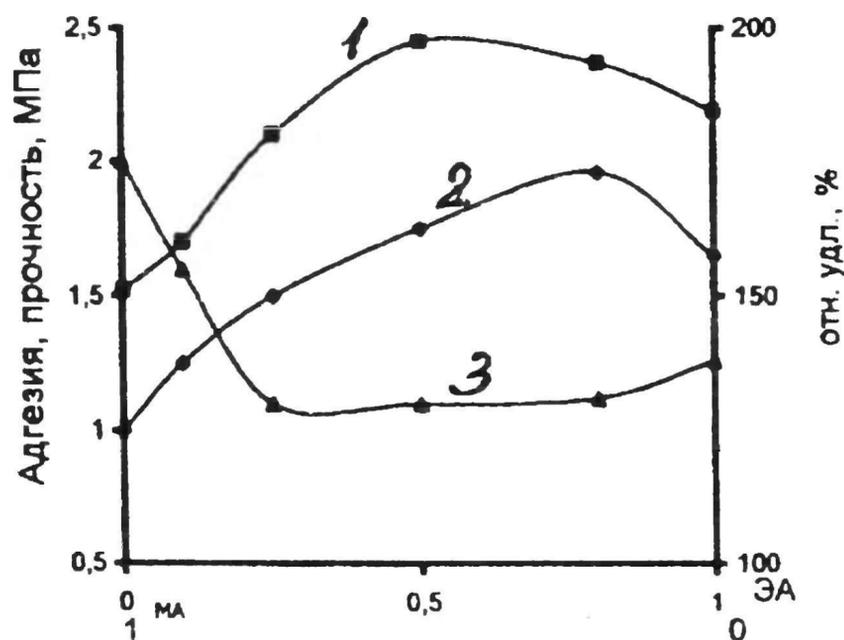


Рис.2. Зависимость условной прочности в момент разрыва (σ) - 1, адгезии (А) - 2 и отн. удлинения ($E_{отн.}$) - 3 герметика от состава НПЭ.

По уровню свойств герметики, модифицированные НПЭ превосходят отечественные - (51УТ48) и не уступают герметикам (GD-116) для стеклопакетов немецкой фирмы "Kommerling", обладая к тому же высокой стабильностью при хранении до применения.

Одним из наиболее эффективных способов улучшения свойств и расширения объемов производства герметиков на основе ПСО является их модификация уретановыми форполимерами с концевыми изоцианатными группами. Фундаментальные исследования в этом направлении проведены профессором Аверко-Антонович Л.А. В настоящее время большое распространение в строительстве получили уретановые форполимеры на основе полиоксипропиленгликолей, чему способствует широкая сырьевая база и невысокая стоимость таких полиэфиров. В результате изучения особенностей отверждения

тиоуретановых композиций на основе таких форполимеров и ПСО различной природы было установлено, что максимальные скорость отверждения и прочностные свойства на начальной стадии характерны для составов с эквимолекулярным соотношением компонентов. На более поздних стадиях отверждения (через 10-15 суток) для композиций на основе тиокола вклад в свойства начинают вносить вторичные реакции между тиоуретановыми и избыточными изоцианатными группами с образованием трехмерных сетчатых структур. В кинетику отверждения составов на основе ТПМ-2 полимера отличия вносятся имеющимися в нем гидроксильными группами. Хотя первичной и в этом случае является также реакция тиоуретанообразования, однако в результате происходящей взаимоактивации OH - и SH-групп ТПМ-2 полимера отверждение протекает быстрее и образование вторичных связей в случае избытка изоцианатных групп начинает происходить уже через 3-5 суток. Наблюдаемая максимальная скорость отверждения в системе ТПМ-2 полимер – форполимер на основе полиоксипропиленгликоля, по видимому, связана с эффектом локальной концентрации концевых полярных функциональных групп (тиольная, гидроксильная и изоцианатная) в среде олигомеров, обладающих неполярной основной цепью в результате микрофазового расслоения. На основании полученных кинетических зависимостей рассчитаны константы скоростей реакций тиоуретанообразования. Для совместимых пар олигомеров значение константы скорости постоянно, не зависит от соотношения компонентов и носит псевдопервый порядок, а для несовместимых пар уменьшается с увеличением избытка изоцианата. При всех прочих условиях наиболее важным, определяющим фактором, позволяющим получать тиоуретановые герметики с максимальным уровнем свойств, является совместимость олигомеров.

Тиоуретановые герметики существенно превосходят составы на основе жидких тиоколов по прочностным (в 2-3 раза) и адгезионным (в 1,5 раза) свойствам, не уступают им по стойкости к растворителям и могут найти применение для герметизации межпанельных и аэродромных стыков и в машиностроение.

В основе процесса отверждения ПСО лежит реакция окисления концевых SH-групп различными неорганическими и органическими окислителями. Скорость и глубина этой реакции существенно зависят от строения олигомера, природы окислителя, наличия активирующих или замедляющих добавок, природы наполнителя, температуры и влажности воздуха. Наибольшее применение для отверждения тиоколовых герметиков нашел диоксид марганца как мягкий нетоксичный отвердитель, придающий вулканизатам высокую способность к эластическому восстановлению и стойкость к УФ - излучению, что представляется особенно важным для композиций используемых в строительстве постоянно находящихся под воздействием знакопеременных деформаций.

Особый интерес вызывает изучение влияния структуры диоксида марганца на скорость отверждения промышленных ПСО, так как на практике часто приходится сталкиваться с его различной активностью.

Как было установлено, активность диоксида марганца в реакциях окисления количественно коррелирует с его структурными параметрами, определяемыми из спектров ЭПР – по ширине и форме резонансных линий.

Диоксид марганца с шириной линии меньше или равной 600-700 Гс проявляет достаточно высокую активность в реакциях с ПСО, а со значениями более 1000 Гс характеризуется низкими значениями кинетических параметров (табл.1).

Таблица 1. Свойства и структурные параметры промышленных партий диоксидов марганца

Промышленная партия	Содержание MnO_2 , %	Ширина линии ЭПР δH , Гс ($\pm 0,2$) (290 °К)	g – фактор ($\pm 0,001$)	Форма линии
1	80,0	560	1,956	Сложная
2	78,2	1890	1,953	Простая
3	76,8	узкая компонента – 620 широкая - 2013,2	1,956	Сложная
4	82,7	1556,3	1,954	Простая

Активные партии MnO_2 дают сложную форму линии ЭПР, обусловленную наличием ионов Mn^{4+} различной подвижности и на широкую анизотропную линию поглощения ионов накладывается интенсивная узкая компонента спектра наиболее подвижных ионов Mn^{4+} , содержание которых в исходном диоксиде марганца может составлять 20-25% от общего содержания. Поэтому, несмотря на большую ширину линий ЭПР промышленных партий MnO_2 , их активность оказывается относительно высокой за счет наличия в них более подвижных ионов Mn^{4+} , способных на начальной стадии процесса вулканизации ЖТ оказывать решающее воздействие на скорость окисления.

Анализ полученных структурных параметров позволяет оценить еще до стадии вулканизации активность диоксида марганца. При этом различная подвижность, локализация и концентрация подвижных ионов Mn^{4+} в нем приводят к различию в скорости процесса вулканизации тиокола. Активность диоксида марганца, проверенная в составах промышленных герметиков (табл.2) в первую очередь, как и предполагалось, влияет на жизнеспособность, твердость по ШоруА через 24 и 48 часов и практически не оказывает влияние на конечные деформационно-прочностные свойства, твердость и даже при высоких скоростях отверждения не происходит образование дефектных структур, приводящих к ухудшению прочности. Наличие в диоксиде марганца ионов Mn^{4+} с различной подвижностью и строением проявляется по данным ЯМР по времени спин-спиновой релаксации (T_2) в появлении двух периодов (стадий) на кинетических кривых изменения T_2 от времени вулканизации. В этом случае возможно образование и меркаптидных связей ($\sim R-S-Me-S-R \sim$). Образующиеся меркаптидные связи или в дальнейшем окисляются избытком MnO_2 , что приводит к появлению двух периодов вулканизации, особенно при концентрации отвердителя ниже оптимальной или элиминируются при термической вулканизации или под действием серы. Если же диоксид марганца достаточно однороден, решающую роль при окислении тиокола играют адсорбционно-десорбционные процессы, и в вулканизатах, практически, отсутствуют меркаптидные связи. В реальном случае, по-видимому, имеет место наличие обоих механизмов и роль каждого из них определяется структурой исходного

вулканизирующего агента.

Таблица 2. Влияние активности диоксида марганца на свойства промышленных марок тиоколовых герметиков.

№	Герметик	Жизнеспособность, мин	σ , МПа	$\epsilon_{отн}$, %	А, кН/м	Твёрдость по Шору А		
						24 ч.	48ч.	336ч.
1	У-30М	10	2.87	280	—	48	51	56
2	У-30М	420	2.51	275	—	31	38	54
3	АМ-05	12	0.82	460	1.88	—	—	—
4	АМ-05	510	0.81	510	2.50	—	—	—

В последние годы появился устойчивый спрос на использование герметиков белого цвета в строительстве. Анализ существующих способов отверждения жидких тиоколов, основанных как на принципах окисления, так и сополиконденсации с учетом уровня достигаемых свойств, областей использования и стоимости показал, что одним из наиболее подходящих в качестве отверждающего агента является оксид цинка к тому же, как известно используемый как пигмент. Было установлено, что отверждение жидких тиоколов оксидом цинка эффективно происходит в присутствии эпоксидной смолы и активирующей группы, включающей тиурам и дифенилгуанидин. С увеличением в составе ЭС прочность, в отличие от герметиков, где в качестве вулканизирующего агента используется диоксид марганца, повышается, достигая максимума при эквимолекулярном соотношении ЭС-тиокол.

Как было установлено, в результате оптимизации состава ЭС и оксид цинка оказывают существенное и примерно равное влияние на скорость вулканизации и свойства герметиков (рис.3).

Анализ полученных данных свидетельствует о том, что ЭС наряду с оксидом цинка активно участвует в отверждении тиокола не пластифицируя герметик в интервале изученных дозировок, причем на степень участия эпоксидной смолы в отверждении влияет содержание ZnO.

С учетом кинетических исследований процессов отверждения с помощью ИК-спектроскопии, золь-гель анализа и полученных физико-механических свойств герметиков было установлено, что в герметиках отверждаемых ZnO в присутствии эпоксидной смолы возможно протекание ряда конкурирующих реакций с преимущественным взаимодействием жидкого тиокола с эпоксидной смолой, катализируемых продуктами реакции ZnO с тиурамом с образованием сополимерных структур. Полученные герметики (композиции 1,2) превосходят по комплексу свойств промышленные составы с эпоксидной смолой (композиция 3) и обладают высокой и стабильной адгезией без прогрева. Учитывая, что в этом случае можно получить белые и цветные герметики, они могут быть использованы в строительстве (табл.3).

В связи с необходимостью герметизации вертикальных стыков различных строительных сооружений применяемые герметики не должны стекать при нанесении и

поэтому должны быть высокотиксотропными. Были проведены систематические исследования по установлению закономерностей влияния природы и содержания кремнеземов как отдельно, так и в сочетании с синергистами [1] гликолями на реологические и физико-механические свойства композиций в зависимости от природы ПСО.

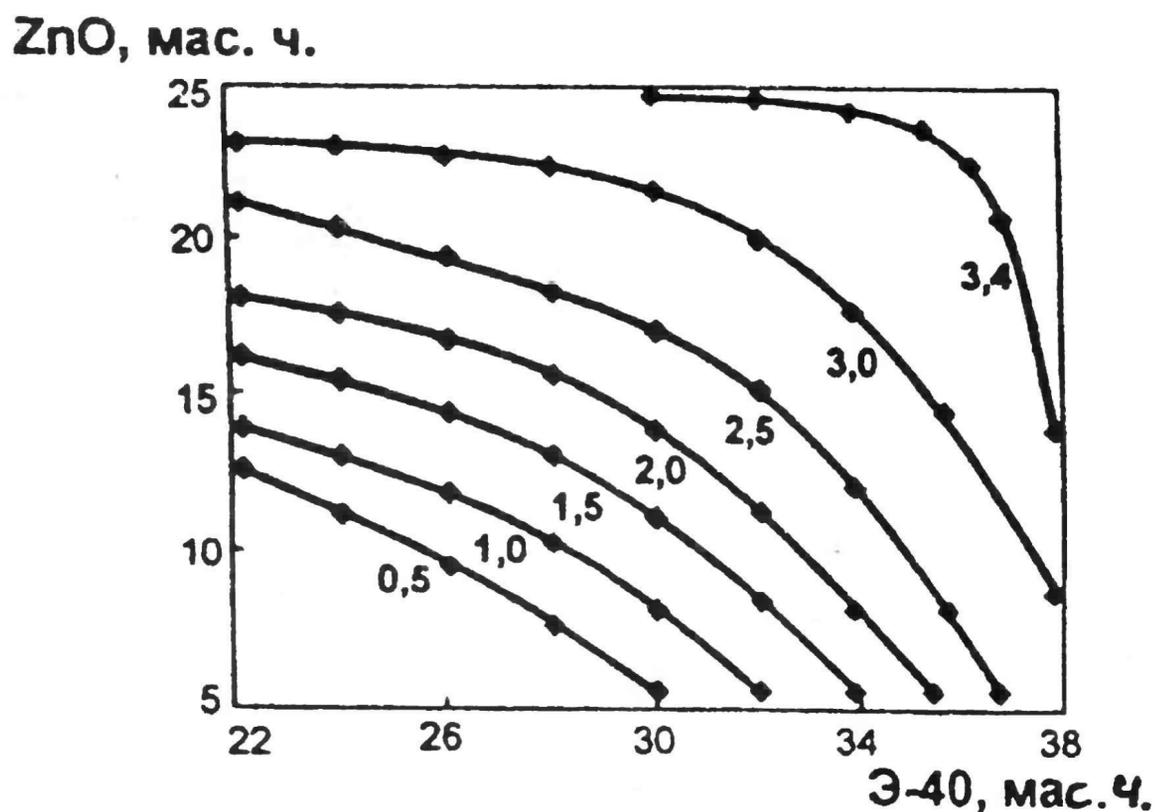


Рис.3. Зависимость прочности (МПа) от содержания ZnO и Э-40.

Табл. 3. Состав и свойства тиоколовых герметиков, отвержденных оксидом цинка

Состав	1	2	3	4
Тиокол НВБ-2	100	100	100	100
Технический углерод П-803	30	30	30	30
Эпоксидная смола Э-40	35	35	13	—
Оксид цинка	30	5	—	30
Диоксид марганца в виде пасты № 9	—	—	20	—
Тиурам «Д»	2	2	—	2
Дифенилгуанидин	2	2	2	—
Свойства:				
Условная прочность, МПа	4,09	3,58	1,62	3,11
Относительное удлинение, %	220	220	338	155
Остаточное удлинение, %	2	2	2,5	1,5
Адгезия к дюралю Д-16, кН/м	3,45	4,60	1,64	1,30

Введение аэросила независимо от природы ПСО приводит к существенному повышению вязкости, причем при низких скоростях сдвига она увеличивается в большей степени. Этот эффект проявляется сильнее в составах на основе ТПМ-2 полимера что можно связать с наличием в его составе гидроксильных групп, способных к образованию водородных связей с гидроксильными группами аэросила.

С точки зрения структурообразования эффективность использования аэросилов возрастает при вводе гликолей, таких как вода, этиленгликоль (ЭГ), диэтиленгликоль (ДЭГ) и глицерин, которые благодаря высокой концентрации гидроксильных групп в них

способны участвовать в образовании водородных связей с аэросилом и ПСО.

Анализ результатов (рис. 4) показал, что гликоли по их эффективности к повышению вязкости можно расположить в следующий ряд, коррелирующий с концентрацией гидроксильных групп в них:



С уменьшением скорости сдвига вязкость составов, содержащих гликоли, возрастает сильнее, чем без них. Это можно связать с усилением эффекта тиксотропности. Максимальная вязкость достигается при введении 5-7 мас.ч. гликолей. В наполненных составах на основе ЖТ, зависимость вязкости от содержания гликолей выражена слабее.

Полученные экспериментальные данные можно объяснить образованием в системе ПСО - кремнезём - гликоль лабильных сетчатых коагуляционных структур, разрушающихся с повышением скорости сдвига и восстанавливающихся с ее снижением. Анализ результатов по показателю «сопротивление текучести», являющимся технологическим показателем, общепринятым для герметиков строительного назначения собственно характеризующим тиксотропность самих герметиков, показал, в целом, справедливость установленных зависимостей (рис.5).



Рис. 4 Зависимость вязкости от скорости сдвига составов (- - -) с мелом и (-) без мела на основе ТПМ-2 полимера (А-175=2мас.ч., гликоль=5мас. ч): 1-контроль; 2,8-А-175; 3,9-глицерин; 4,10-ДЭГ; 5,11-ЭГ; 6,12-вода; 7-с мелом

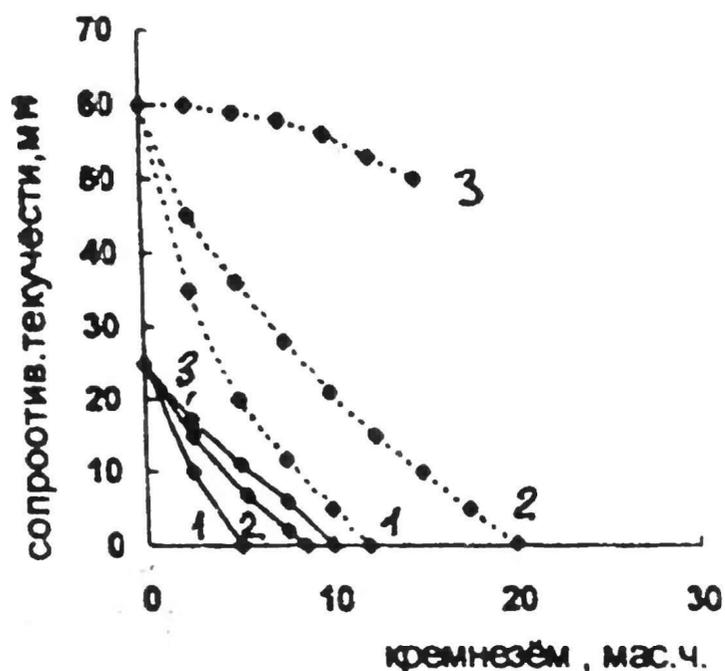


Рис.5 Зависимость сопротивления текучести в составах на основе ТПМ-2 (- - -) и жидкого тиокола (-) от содержания кремнезёмов: 1-А-300; 2-А-175; 3-БС-120.

Эффективность кремнезёмов зависит от их дисперсности (А-300 > А-175 > БС-120), что связано с увеличением в единице объёма площади контакта олигомер - кремнезём и концентрации полярных ОН - групп, участвующих в образовании водородных связей. Оптимальное сочетание кремнезёма и гликоля позволяет существенно снизить содержание аэросила в составах с сохранением вязкостных свойств герметиков, что, учитывая высокую стоимость аэросилов, экономически целесообразно.

Участие кремнезёмов в структурообразовании, проявляется также в ориентирующем действии их на ПСО в процессе отверждения и как следствие в «усиливающем» характере как наполнителя, причем для составов на основе ТПМ-2 полимера эффект повышения прочности выражен сильнее, чем для герметиков на основе жидкого тиокола, а степень усиления коррелирует с дисперсностью кремнезёмов.

Введение наполнителей, несомненно, оказывает значительное воздействие на подвижность кинетических единиц полимеров, на процессы формирования структур, в первую очередь в граничном слое наполнитель-полимер, на кинетику и полноту отверждения, на структурные, физико-химические и механические характеристики отверждаемых полимеров. Это справедливо и для герметиков на основе ПСО, которые применяются исключительно в наполненном виде.

С увеличением в композиции содержания мела наблюдается ускорение процессов отверждения как до точки гелеобразования, о которой можно судить по жизнеспособности, так и после нее, по-видимому, за счет ориентирующего воздействия наполнителя на макромолекулы и образования их более реакционноспособных форм в адсорбционном слое вблизи и на поверхности наполнителя. Поэтому, несмотря на снижение подвижности молекул в граничном с поверхностью слое, в присутствии наполнителя скорость отверждения оказывается выше, чем в ненаполненных составах (рис.6).

Скорость отверждения составов на основе ТПМ-2 полимера в 2-2,5 раза ниже, чем на основе жидкого тиокола, что связано с различиями в их структуре и отсутствием в ТПМ-2 полимере примесей способствующих ускорению процессов окисления. Вместе с тем анализ показал, что введение наполнителей в составы на основе ТПМ-2 полимера приводит к более сильному ускорению процессов отверждения, чем в составах на основе тиокола (рис.6).

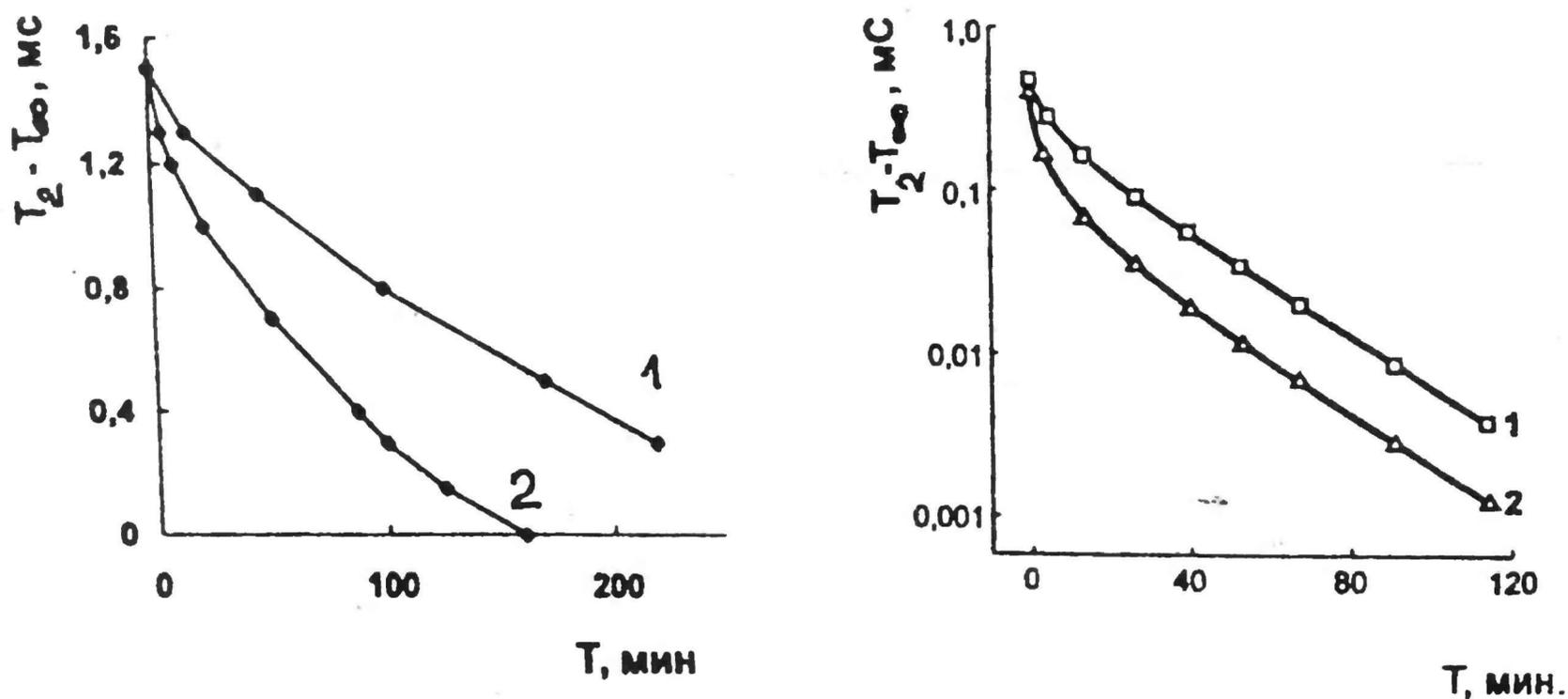


Рис. 6. Кинетика отверждения составов на основе ТПМ – 2 полимера (а) и жидкого тиокола (б) диоксидом марганца: 1 - без мела; 2 - 50% (мас.) мела.

Степень влияния мела на скорость отверждения и на усиление в первую очередь зависит от его дисперсности и наиболее сильно проявляется при

использовании химически осажденного мела. Максимальное увеличение прочности независимо от природы мела наблюдается при его содержании 80-100 мас.ч. Разницу в усиливающем эффекте при использовании различных типов мела можно связать, в первую очередь, с адсорбционной активностью поверхности мела по отношению к ПСО. Чем меньше размер частиц и выше содержание наполнителя в герметике, больше степень контакта наполнителя с олигомером. Это способствует усилению физических взаимодействий на границе раздела олигомер-наполнитель и приводит к увеличению эффективной плотности поперечных связей достигающей максимума при содержании мела равном 100мас.ч., что коррелирует с зависимостями изменения прочностных свойств. В целом, химическая плотность поперечных связей для герметиков, наполненных мелом, ниже, чем для герметиков, наполненных техническим углеродом (ТУ). Соответственно, слабее проявляется усиливающий эффект. Следует отметить, что усиливающий эффект от введения наполнителей значительно сильнее проявляется в герметиках на основе ТПМ-2 полимера, нежели на основе жидкого тиокола, что безусловно связано с разницей в структуре олигомеров. По-видимому, в случае ТПМ-2 полимера ориентирующее влияние наполнителей на полимерную цепь проявляется сильнее, что можно объяснить менее значительными, чем у составов на основе жидкого тиокола, межмолекулярными взаимодействиями и полярностью. Подобные зависимости наблюдаются и для резин на основе высокомолекулярных каучуков.

Сравнительный анализ влияния наполнителей на свойства тиоуретановых герметиков на основе ПСО, отверждаемых по принципу уретанообразования — изоцианатсодержащими олигомерами свидетельствует о том, что более значительный усиливающий эффект наблюдается для ТУ сильнее проявляющийся при использовании менее полярных олигомеров. Максимальный усиливающий эффект для мела и ТУ проявляется при использовании полностью совместимых и с меньшей полярностью пар олигомеров. При увеличении содержания в герметике полярных тиоуретановых связей эффект усиления от использования наполнителей ослабляется.

Обобщая полученные данные по влиянию наполнителей на свойства герметиков на основе ПСО можно заключить, что взаимодействие мела и ТУ с ПСО учитывая эффекты усиления, проявляющиеся в увеличении прочности, плотности физической сетки и других свойств композиций в соответствии с классификацией Берлина можно отнести к третьей группе. Адгезионный параметр (ξ), введенный как понятие Сато и Фурукава таких наполненных композиций, находится в интервале $0 < \xi < 1$ - когда в результате адсорбции ПСО на наполнитель возможно физическое взаимодействие между ними.

Сравнительный анализ технологических и эксплуатационных свойств позволил установить, что герметики на основе ТПМ-2 полимера способны в большей степени наполняться без существенного падения свойств, чем герметики на основе жидкого тиокола. Для них, что особенно важно в условиях строительства при температуре окружающей среды и механизированной переработке, присуща существенно меньшая зависимость вязкости от температуры, что позволяет их применять в отличие от герметиков на основе жидкого тиокола практически круглогодично. Деформационно-прочностные и адгезионные свойства герметиков на основе ТПМ-2 полимера мало изменяются после старения в воде, на воздухе, циклических деформаций до 50% и при комплексном воздействии УФ, перепада температур, воды и термического старения.

Таблица 4. Основные свойства выпускаемых строительных мастик.

Показатели	СГ-1	СГ-1Мт	СГ-1Мс	АМ-05М
Цвет	темно-серый	темно-серый	белый	серый
Жизнеспособность, час	2-24	2-12	2-24	2-12
*Условная прочн., МПа	0,20-0,50	0,20-0,45	0,25-0,65	0,3-0,7
*Относит. Удлинение, %	150-300	150-300	150-250	150-300
*Характер разрушения	когезия	когезия	когезия	когезия
Сопротивление текучести, мм не б.	0-2	0-2	0-2	0-2

*-образцы □ швы

Реализацией проведенных исследований явилась разработка и внедрение трех модификаций двухкомпонентных герметиков на основе тиолсодержащего полиэфира ТПМ-2 полимера для герметизации межпанельных стыков, существенно потеснивших на этом рынке в силу выше установленных преимуществ тиоколовые герметики, организация опытно-промышленного производства тиоколовых герметиков для стеклопакетов (ТУ 2513-005-00152000-96), мастичной заливочной кровли.

В настоящее время на ОАО «Казанский завод СК» осуществляется выпуск двух типов герметиков равноценных по свойствам для герметизации межпанельных стыков темно-серого и белого цветов под маркой СГ-1М (ТУ 5772-042-0576676401) принципиальное различие которых заключается в использовании разных вулканизирующих агентов – диоксида марганца и оксида цинка (табл. 4).

Модификация нефтяных битумов эластомерами.

В соответствии с теоретическими предпосылками модификации битума полимерами одним из путей повышения их совместимости является снижение молекулярной массы, что достигалось путем радиационной деструкции БК. Увеличивая поглощенную дозу γ -облучения с 25 до 150 Мрад, соответственно уменьшали молекулярную массу (ММ) эластомера (M_n определенная экспериментально по уравнению Марка-Хувинка находится в интервале от 345 тыс. до 1,3 тыс.).

Введение в битум БН-70/30 БК с разной ММ принципиально изменяет характер течения битума в области скорости сдвига $\dot{\gamma} < \dot{\gamma}_{крит}$. Абсолютные значения вязкости в этой области выше, чем у исходного битума. При $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_{крит}$ этот эффект исчезает, кривые течения совмещаются для всех образцов битумно-полимерных композиций (БПК), вследствие разрушения коагуляционной структуры битума (рис. 7,8).

Вязкость битумной композиции при введении БК (ММ 1,3 тыс.) (рис.8) повышается, достигая максимума при его содержании 5%. Дальнейшее увеличение БК в композиции снижает вязкость, и она приближается к уровню вязкости немодифицированного битума. Можно полагать, что при концентрации БК $\geq 10\%$ происходит фазовое разделение БПК, связанное с избытком эластомера.

Модифицирующий эффект от использования БК проявляется в улучшении

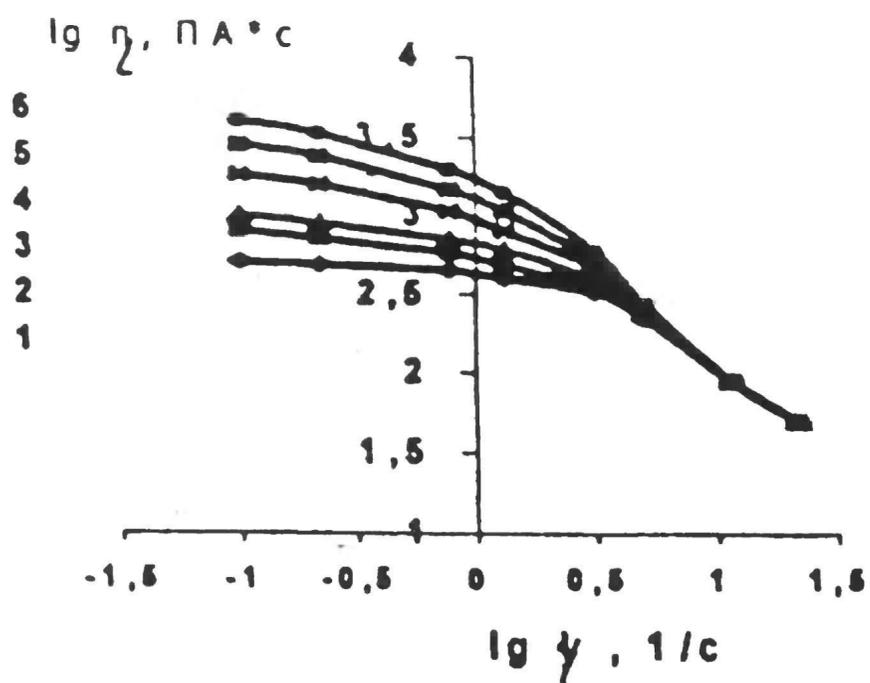


Рис. 7 Зависимость вязкости битума БН-70/30 от градиента скорости сдвига и степени облучения БК при деструкции: 1-исходный битум, 2- 25, 3-50, 4-75, 5-125, 6-150 Мрад. (БК-5%)

эксплуатационных характеристик композиций. Существенное увеличение температуры размягчения (T_p) уменьшение пенетрации и дуктильности битума наблюдается уже при использовании БК с дозой облучения, равной 25-50 Мрад, а максимального значения эти показатели достигают при дозе облучения 125 Мрад. что приводит к увеличению интервала пластичности, расширению диапазона применимости битумно-полимерных композиций (БПК) как в сторону отрицательных, так и положительных температур.

Анализ полученных результатов и изучения молекулярной подвижности модифицированных битумов с помощью методов ЯМР по изменению сигнала спинового эхо и коэффициента самодиффузии свидетельствует о том, что эффект модификации битумов деструктантом БК связан с частичным растворением и набуханием последнего в низкомолекулярной (молекулярная масса <500) углеводородной составляющей мальтенов. Снижение молекулярной массы БК увеличивает растворимость его в масляной фракции битума. Наибольший модифицирующий эффект достигается при использовании БК с ММ 1,5-5 тыс. и содержании 5%.

С целью получения кровельных и гидроизоляционных мастик, обладающих повышенной атмосферостойкостью применительно к условиям эксплуатации в различных климатических зонах, битум модифицировали смесями эластомеров (БК со СКЭПТ), содержащими и наполнители. Модификация битумов БНД-40/60 и БН-70/30 с одновременным наполнением (ТУ и каолин) приводит к повышению вязкости, изменению характера течения композиций и к получению устойчивых и стабильных к силовым воздействиям систем, с высоким комплексом свойств.

Улучшение свойств связано с образованием гибкой трехмерной сетки в результате вулканизации эластомера в битуме. При значительных дозах эластомера в битуме (более 15%) такая вулканизационная сетка может стать непрерывной, и в этом случае битум-эластомерные композиции превращаются в наполненные битумом резины.

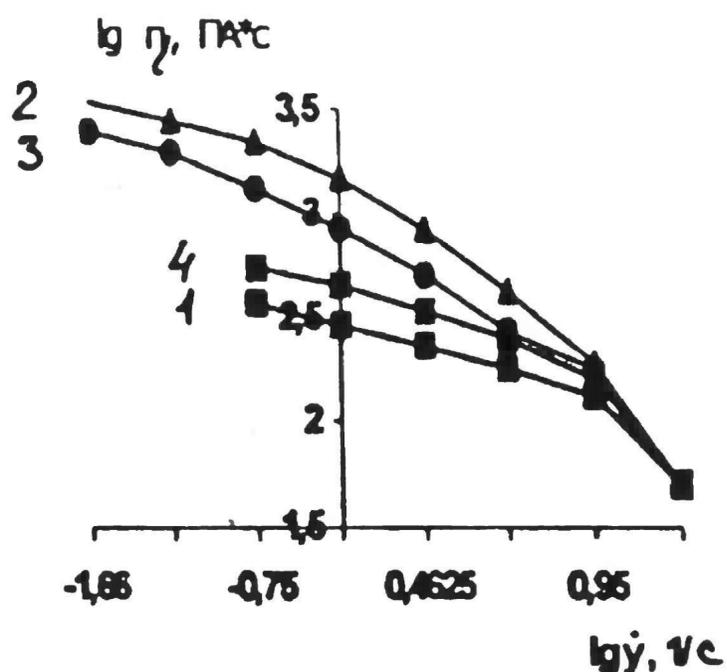


Рис. 8. Зависимости вязкости битума БН-70/30, модифицированного БК 150 Мрад от градиента скорости сдвига при разных концентрациях БК: 1 – 0%, 2- 5%, 3 – 10%, 4 – 20%

Весьма перспективным для модификации битумов представляется использование отверждающихся олигомеров с предельной основной цепью, что позволяет значительно упростить технологию получения битумных композиций – сократить время растворения полимеров в битуме и отказаться от использования пластификаторов. Близость значений параметров растворимости тиоколов и ароматической компоненты мальтеновой фракции позволяет прогнозировать хорошую совместимость жидкого тиокола с низковязкими марками строительных битумов и высокую эксплуатационную долговечность таких композиций. В результате проведенных исследований было установлено, что кинетика отверждения жидких тиоколов диоксидом марганца в битуме хорошо прослеживается по реологическим характеристикам. С увеличением времени выдержки или содержания тиокола растет T_p и вязкость модифицированного битума, что приводит к усилению степени отклонения от ньютоновского течения (рис.9,10). Это свидетельствует о динамическом характере изменения свойств модифицированного битума и связано с процессами отверждения тиокола в среде битума. Наибольшее увеличение вязкости наблюдается при содержании тиокола в битуме более 25% (рис.10). Значительный рост T_p в полностью отвержденной системе наблюдается в области двух концентраций тиокола - первая - 5%-в этом случае тиокол полностью растворяется в ароматической составляющей мальтеновой фракции битума; и вторая - 25% и более, когда происходит образование непрерывной фазы отвержденного тиокола, о чем свидетельствуют и другие оцененные показатели (рис.9). В этом случае проявляется максимальный модифицирующий эффект по основным показателям, расширяется температурный интервал эксплуатации и свойства таких битумов начинают определяться свойствами тиокола. Отверждение тиокола в присутствии битума оксидом цинка происходит значительно быстрее, чем диоксидом марганца и со скоростью обычной для тиоколовых герметиков. Наиболее простым объяснением этого является то что, битум, обладая кислым характером способен замедлять процессы окисления ЖТ диоксидом марганца, а при использовании оксида цинка, проявляющего амфотерные свойства, ускорять их. Кроме этого, учитывая, что предполагаемый механизм отверждения тиокола диоксидом марганца радикально-ионный, ингибирующая активность битума, приводящая к замедлению процесса отверждения, может быть связана, как было установлено проф. Межиковским С.М. на примере олигоэфиракрилатов, с наличием полисопряженных ароматических структур в асфальтенах, являющихся в определенных условиях эффективной ловушкой радикалов. В то же время отверждение тиоколов оксидом цинка может протекать по ионному механизму и поэтому в присутствии битума замедление процесса отверждения не происходит.

В настоящее время в мире основными модификаторами битумов с учетом технологических и эксплуатационных свойств являются ТЭП сочетающие в себе достоинства термопластов и эластомеров. В связи с недостаточной долговечностью битумов модифицированных таким распространенным ТЭП как ДСТ проводились исследования по разработке ТЭП лишенных этого недостатка. Была разработана серия смесевых ТЭП с насыщенной основной цепью с использованием в качестве гибкоцепного фрагмента – эластомеров, а в качестве кристаллизующегося-термопластов. Предварительная оценка ТЭПов разного состава, привела к использованию комбинации

ПЭВД со СКЭПТ в соотношении 1:2 (ТЭП-1), а частичная замена СКЭПТ на изопреновый каучук СКИ-3 (ТЭП-2) как было установлено, позволила повысить адгезионную прочность к армирующей основе и минеральным наполнителям.



Рис.9 Зависимость T_g битум-тиоколовых композиций от содержания тиокола времени отверждения 1-1, 2-20, 3-40, 4-365 сут.

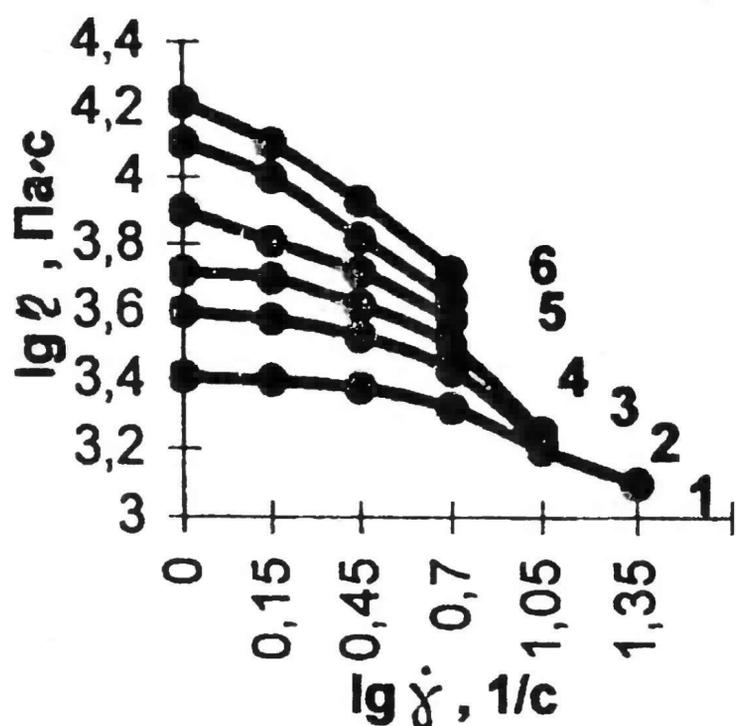


Рис.10. Зависимости вязкости η битума от скорости сдвига $\lg \dot{\gamma}$ при 20°C и содержания тиокола через 30 сут. 1-0, 2-5, 3-15, 4-25, 5-40, 6-50%.

По результатам изучения совместимости ТЭПов с битумами, как на модельных системах, так и методом оптической микроскопии, было установлено, что полная растворимость ТЭПа и отдельных компонентов в толуоле при 20°C происходит при их содержании около 2,5%. Основное влияние на скорость растворения ТЭПа при температуре получения БПК ($160-180^\circ\text{C}$) оказывает ПЭВД. Учитывая, что ПЭВД повышает и T_g , присутствие его в составе ТЭПа необходимо.

Следует отметить, что битум, модифицированный полимерами, начинает приобретать их свойства и, как было отмечено рядом исследователей, стандартные методы испытаний битума не позволяют в полной мере оценить это.

С целью оценки структуры модифицированного битума и его стабильности в реальных условиях в процессе эксплуатации изучалась релаксация напряжения сдвига. Релаксационные исследования проводились на визкозиметре типа «Reotest» в интервале температур $30-120^\circ\text{C}$ по методике, разработанной проф. Кимельблатом В.И. (КазГТУ). По полученным данным рассчитывались значения напряжения сдвига (δ), характерные времена релаксации, дающие количественную оценку наиболее быстрых (T_N) и медленных (T_w) релаксационных процессов, а также энергии активации (U_a) и объемов кинетических единиц (W) (табл.5). Строились спектры времен релаксации (рис.11).

Скорость релаксации напряжения в расплаве битума БНК-40/180 достаточно велика, что обусловлено сравнительно большой долей мальтенов в нем. Более вязкий битум БН-70/30 релаксирует значительно медленнее.

Влияние полимерных добавок в битуме БНК-40/180 имеет и общий характер, и индивидуальные особенности. Первый проявляется в росте напряжения сдвига δ (значит и вязкости), энергии активации U_a , характерных времен релаксации T_N и T_w . Однако, если

Таблица 5. Характеристики релаксационных процессов в исследованных композициях.

Композиция	Начальное напряжение сдвига, δ кПа	T_N , мин.	T_w , мин.	U_a , кДж/моль	W , мкм ³
БНК-40/180	0.29	0.0645	0.2864	54	4×10^{-4}
БН-70/30	13.00	2.564	21.55	80	1.2×10^{-8}
БНК-40/180+5%ТЭП-2	2.05	0.2197	0.6198	54	3×10^{-4}
+10%ТЭП-2	5.20	0.4562	1.1905	65	3.1×10^{-6}
+15%ТЭП-2	10.60	1.058	3.7442	83	2.2×10^{-9}
+5%ПЭВД	1.99	0.1936	0.6431	74	5.1×10^{-7}
+10%ПЭВД	1.02	0.3071	1.2076	107	1.2×10^{-11}
+15%ПЭВД	1.70	0.3902	11.340	17	1.3×10^{-3}
+5%СКЭПТ	2.23	0.21065	0.9262	57	9.7×10^{-4}
+10%СКЭПТ	4.28	0.2802	1.0634	59	4.3×10^{-5}
+15%СКЭПТ	7.10	0.8160	3.0070	71	3.8×10^{-7}
+5%СКИ	6.10	0.1242	0.5416	77	1.5×10^{-8}
+10%СКИ	2.50	0.1668	1.222	42	3.4×10^{-2}
+15%СКИ	0.147	0.1317	0.3967	35	1.2

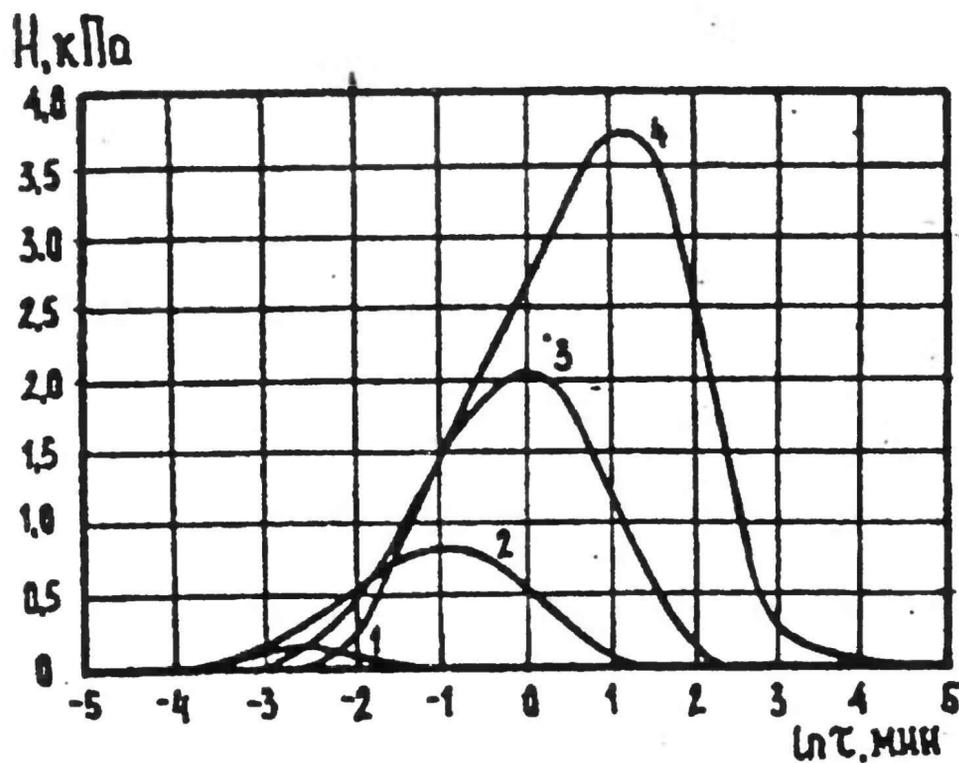


Рис.11 Спектры времен релаксации напряжения сдвига битума БНК-40/180, модифицированного ТЭП-2: 1-0; 2-5; 3-10; 4-15%.

введение ТЭП-2 и СКЭПТ монотонно увеличивает эти параметры, то в случае с СКИ и ПЭВД-они достигают экстремумов при 5% и 10%, а далее «возвращаются» к исходным значениям. Судя по величине δ (табл.5), добавки ТЭПа значительно увеличивают вязкость композиции, что свидетельствует о структурировании всей системы. Введение каждых

последующих 5% ТЭП приводит к смещению спектров времен релаксации напряжения, при этом примерно на порядок замедляет релаксацию напряжения (рис.11).

Исходя из данных табл.5 на релаксационные свойства битума при модифицировании полимерами наиболее сильное влияние оказывает ПЭВД и СКИ.

Весьма существенные различия релаксационных процессов, протекающих в битуме, модифицированных отдельными компонентами ТЭП, логично объяснить селективностью адсорбции масел и смол мальтеновой фракции на ТЭП и самого ТЭП на асфальтены с изменением стабильности коагуляционной структуры. Второй важнейший фактор – кристалличность ПЭВД, не препятствует переработке модифицированных вяжущих, которая происходит выше температуры плавления ПЭВД, а при расчетной температуре эксплуатации он кристаллизуется (частично) и вызывает армирующий эффект. Так как исследования проводились в интервале температур 35-90°C характерных для условий эксплуатации то можно заключить, что модификация битумов ТЭП позволяет создать стабильные во времени при эксплуатации составы.

О структурных изменениях при модификации битума можно судить по результатам реологических исследований (рис.12). Они проводились на ротационном вискозиметре «Reotest» в диапазоне температур 60-100°C.

При модификации битума БНК-40/180 ТЭП-2 характер кривых течения значительно меняется: область наименьшей ньютоновской вязкости не проявляется и значительно расширяется область неньютоновского течения, что говорит о процессах структурирования. С увеличением содержания ТЭП до 10-15% вязкость битумных систем растет (рис.12), за счет чего течение модифицированных битумов реализуется при более высоких температурах, причем при температурах переработки (160-190°C) значения условной вязкости незначительны и, практически, не зависят от содержания полимера в битуме.

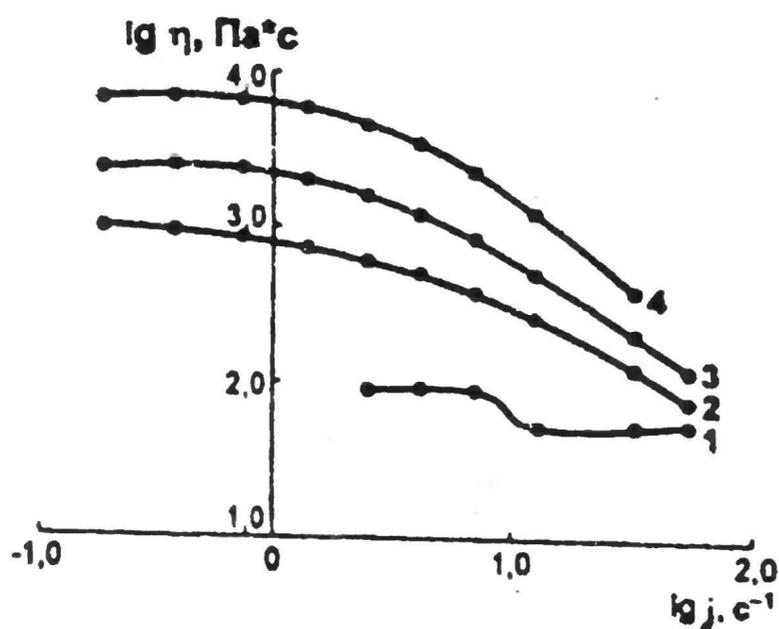


Рис.12 Кривые течения битума БНК-40/180, модифицированного ТЭП-2 при $t=90^{\circ}\text{C}$
1-0; 2-5; 3-10; 4-15%.

Критическая скорость сдвига $\gamma_{\text{крит}}$ с повышением температуры сдвигается в область меньших значений. Это связано с облегчением процесса разрушения коагуляционной структуры битума.

Модификация битума ТЭП приводит к расширению области течения (рис.12), причем в тем большей степени, чем выше содержание ТЭП-2 в битуме. Это свидетельствует об образовании коагуляционной структуры в системе «битум-полимер» с более широким набором релаксирующих элементов, и подтверждается данными по спектрам времен релаксации напряжения сдвига выражающимися в расширении спектров и сдвиге положения максимума спектра в область больших времен (рис.11).

Таким образом, несмотря на повышение вязкости модифицированных битумов, переработку подобных систем можно вести в более широком диапазоне скоростей.

Измерения на ЯМР-спектрометре времен спин-спиновой релаксации T_2 дает возможность экспериментально изучить интенсивность и характер молекулярного движения в исследуемых составах. Было изучено влияние ТЭП (от 5 до 20%) в битуме и температуры (20, 80-140°C) на времена спин-спиновой релаксации T_2 и населенность P_a .

Установлено, что введение ТЭП-2 приводит к увеличению как наиболее подвижной T_{2a} , так и жесткой фаз T_{2b} . В интервале температур от 80 до 100°C наблюдается интенсивный рост T_{2a} , что связано, по-видимому, с переходом ПЭВД из кристаллического состояния в вязкотекучее. Населенность P_a подвижных элементов модифицированной системы увеличивается. При температурах 120-140°C населенность подвижной фазы стабилизируется, что, по-видимому, связано с максимальным растворением полимера в битуме.

Оценка влияния разных концентраций ТЭП-2 в битуме представляет особый интерес (рис. 13). Как видно, зависимости T_{2a} от содержания ТЭП-2 в битуме при $t=100^\circ\text{C}$ носит экстремальный характер, достигая максимума при 10% ТЭП-2. Увеличение T_{2a} , по-видимому, связано с адсорбцией молекул смол на макромолекулах полимера и увеличением доли (и роли) легкоподвижных масел мальтеновой фракции. При введении ТЭП-2 более 10% T_{2a} снижается, что объясняется структурированием мальтеновой дисперсионной среды макромолекулами полимера и образованием непрерывной сетки.

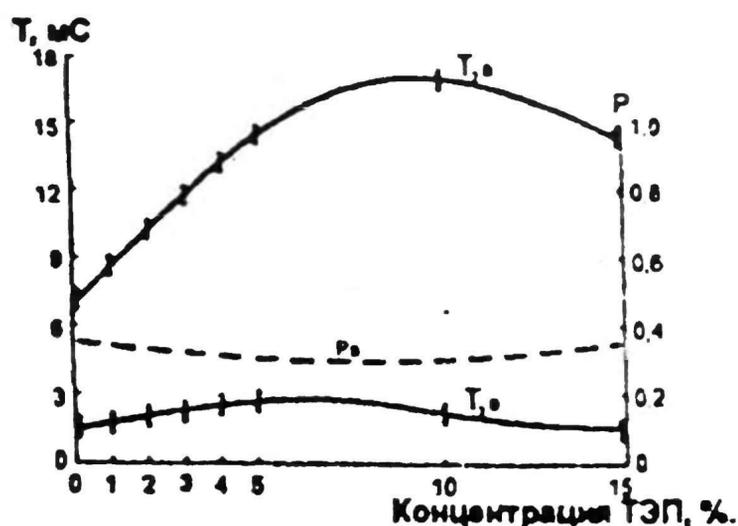


Рис. 13 Зависимости времен спин-спиновой релаксации T_2 и населенности P_a от концентрации ТЭП-2 в битуме при $t=100^\circ\text{C}$

Этим предположениям соответствуют данные оптической микроскопии в проходящем свете. Было установлено, что истинные растворы полимера образуются при его концентрации около 2,5%, увеличение их содержания в битуме (до 5%) приводит к появлению отдельных глобулярных частиц, представляющих, очевидно, набухшие в маслах глобулы полимера. Эти глобулы сливаются, превращаясь в начале в разветвленную (10% ТЭП), а затем в трехмерную непрерывную структуру — сетку, пронизывающую битумную матрицу (15-20% ТЭП).

Введение в битум ТЭП приводит к существенному повышению T_r обоих типов битумов БНК-40/180 и БН-70/30 (рис. 14). Скачок T_r для всех модифицированных составов в интервале от 10 до 15% независимо от типа битума и природы ТЭПов можно связать с началом формирования сквозной полимерной структуры. Разница в поведении композиций, модифицированных ТЭПами и ДСТ, объясняется тем, что ДСТ в силу своей

полярности, лучше растворяется в битуме БН-70/30. ТЭПы проявляют свои модифицирующие свойства при концентрациях до 20%, что можно объяснить их лучшей растворимостью в низковязких битумах, чем ДСТ. Эффект модификации битума ТЭП подтверждается данными других физико-механических показателей ($T_{тр}$ пенетрации, дуктильности, эластичности и др.) (табл.6).

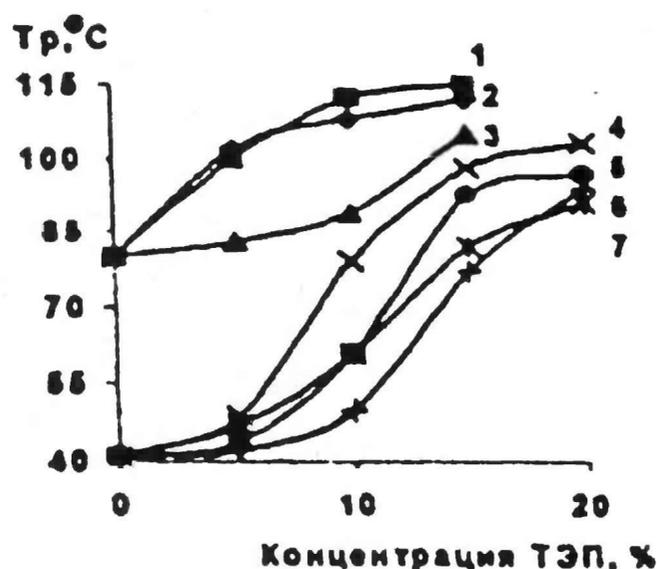


Рис.14 Зависимости $T_{р}$ БПК, модифицированных ТЭП: 1-3 - БН-70/30; 4-7-БНК-40/180; 1,5 - ТЭП-2; 2,7- ДСТ; 3,6 - ТЭП-1; 4 - отдельные составляющие ТЭП-2

Таблица 6. Состав и основные свойства битум-полимерных композиций, модифицированных термоэластопластами.

Состав	Интервал пластичности °С	Дуктильность, см	Эластичность, %	Водопоглощение, %	Пенетрация х 0,1 мм	
					25°С	0°С
БН-70/30	95,9	5,0	40,0	0,55	28	16,2
+10%ТЭП-2	129,5	0,8	96,0	0,45	14	6
+15%ТЭП-2	136,4	0,5	98,0	0,28	12	5
+10%ДСТ	132,2	2,1	92,0	0,47	14	6
+15%ДСТ	139,0	1,8	100,0	0,29	16	7
БН-40/180	58,7	110,0	0	0,69	138	64
+10%ТЭП-2	88,5	13,5	30,0	0,31	60	30
+15%ТЭП-2	123,5	7,0	38,5	0,26	32	22
+10%ДСТ	88,3	43,0	43,0	0,34	70	28
+15%ДСТ	115,2	24,5	58,0	0,30	72	31

В результате оптимизации состава ТЭП с использованием симплекс-решетчатых планов Шеффе было установлено, что наибольший эффект при модификации битума вносит ПЭВД, особенно при концентрации более 5%. Однако, ввиду низкой морозостойкости содержание ПЭВД в БПК должно составлять 3-6%. Для придания кровельному материалу стойкости к климатическим воздействиям, а также высокой морозо- и теплостойкости, количество СКЭПТ должно находиться в интервале 1,5-7%. СКИ повышает адгезию БПК к стеклоткани и его содержание в композиции может достигать 3%. В результате проведенных исследований был определен оптимальный состав ТЭПа: СКЭПТ-25%, СКИ-25% и ПЭВД-50%.

Свойства разработанного материала соответствуют требованиям ГОСТ 30547-97 и свойствам битум-полимерных кровельных материалов «Бикроэласт», «Изоэласт» и др. АО «Завод Изофлекс» (г. Кириши), «ТехноНиколь». Вместе с тем, следует отметить, что полученная с использованием разработанного модификатора БПК для кровельных материалов превосходит по долговечности аналогичные материалы, модифицированные ДСТ.

Итогом явилась организация производства на ООО «Альтея» битум-полимерного рулонного кровельного материала «Бистерол» (ТУ5774-007-02069622-99). В настоящее время этот материал применяется на строительных объектах г. Казани.

По результатам проведенных исследований на ОАО «Казанский завод СК» организовано промышленное производство полимер-битумных мастик ПБС-А и ПБС-Б (ТУ 5775-007-001125000-98), которые с 1997 года успешно используются на строительных объектах РФ в качестве кровельных и гидроизоляционных материалов.

Кровельные и гидроизоляционные материалы на основе эластомеров.

Были разработаны высоконаполненные резины на основе СКЭПТ с использованием комбинаций высокоусиливающего и малоусиливающего наполнителей, обеспечивающих как технологичность при переработке, так и высокий уровень деформационно-прочностных свойств серных и радиационных вулканизатов.

Непременным условием использования резиновых кровельных материалов, кроме высоких деформационно-прочностных свойств и водостойкости, является их долговечность. Наряду с определяющим значением природы применяемого эластомера, значительное влияние на старение резин могут оказывать наполнители и тип образующихся при вулканизации поперечных связей. По результатам двух видов ускоренного старения (атмосферного, где наиболее агрессивным фактором является УФ-излучение и термического) резин на основе СКЭПТ было установлено, что материалы, наполненные белой сажей, наиболее сильно стареют в условиях УФ – излучения, а основной причиной ухудшения свойств материалов, наполненных ТУ, является термическое старение. ТУ, являясь “ловушкой радикалов”, ингибирует процессы окисления, инициируемые УФ-излучением. В процессе термического старения преобладают процессы структурирования, приводящие к повышению прочности и снижению эластических свойств, что связано с протекающими термоокислительными процессами. В материале с ТУ эти процессы выражены слабее, так как он, как и в условиях атмосферного старения, ингибирует термоокислительные процессы, проявляя свойства антиоксиданта. Прогнозируемая долговечность для материалов с ТУ в условиях средней полосы России составляет 23 года и более. Долговечность материала с белой сажей с учетом обоих видов старения составляет 4 года.

Представляло интерес замедлить процессы старения введением эластомеров, деструктурирующих в процессе радиационного облучения и воздействия УФ-излучения и тем самым снижающих отрицательное влияние процессов структурирования протекающих в вулканизатах СКЭПТ. Наиболее удачным, оказалось введение БК. Было установлено, что в резинах, в которых произведена замена 10-20% СКЭПТ на БК, процессы термического и радиационного старения протекают менее интенсивно. Деструктурирующийся в процессе старения БК в этом случае выполняет роль высокомолекулярного пластификатора. Большой стойкостью к радиационному старению обладают серные

вулканизаты, по сравнению с радиационными, что, по-видимому, связано с тем, что сера и такие ускорители, как меркаптобензотриазол и тетраметилтиурамдисульфид проявляют свойства антирадов – ингибиторов радиационного старения.

Следует отметить, что характер изменения свойств резин при радиационном старении аналогичен изменению свойств этих резин в условиях термического старения, что свидетельствует об одинаковом механизме деструкции. Введение битума приводит к падению прочности вулканизатов как на основе СКЭПТ, так и на основе БК. Однако наблюдаются и различия. Битум замедляет серную вулканизацию СКЭПТ, и максимальная прочность достигается только после термического старения в течение 2-х суток при 150⁰С. В то же время введение уже 20 % БК позволяет ускорить вулканизацию, а составы на основе только БК в присутствии битума вулканизируются с обычной скоростью. По-видимому, в резинах на основе СКЭПТ битумы ингибируют радикальные процессы, оказывающие доминирующую роль, как при вулканизации, так и при термическом старении. Ингибирующая роль битума в тех же условиях для резин на основе БК незаметна.

Анализ термического и радиационного старения вулканизатов свидетельствует о том, что введение битумов в составы с преимущественным содержанием СКЭПТ замедляет процессы старения. В резинах, содержащих БК 60 % и более, введение битума ускоряет процессы старения.

В последнее время наряду с обычными требованиями к резинам, используемым в качестве кровельных покрытий, предъявляются требования по огнестойкости. Покрытия из таких материалов не должны поддерживать горения и быть самозатухающими.

Большинство исследований по изучению эффективности антипиренов в резинах на основе СКЭПТ и БК проведены без учета условий эксплуатации резин, хотя известно, что эффективность антипиренов сильно зависит от геометрических размеров и снижается из-за возрастания скорости распространения пламени по поверхности резины с уменьшением его толщины. Следует отметить, что введение антипиренов дополнительно к уже имеющимся наполнителям приводит к ухудшению деформационно-прочностных свойств резин и к существенному их удорожанию. Наиболее предпочтительным, экономически целесообразным, представляется применение двухслойного кровельного покрытия. Первый, основной нижний (конструкционный) слой толщиной 1-2 мм., отвечающий за гидроизоляционные свойства - без антипиренов, и второй верхний слой с антипиренами толщиной 0,1-0,2 мм. отвечающий за огнестойкость материала. Поэтому изучалась эффективность антипиренов в резинах на основе БК, СКЭПТ используемых в качестве основы кровельных материалов в виде покрытий толщиной 2 мм. и 0,15мм.

Оценивалась эффективность использования смесей антипиренов: гексабромбензола (ГББ), хлорпарафина марки ХП-66 (ХП) и триоксида сурьмы (ТС). С помощью термогравиметрических исследований в покрытиях толщиной 2мм. было установлено наличие синергизма в системе ХП-ТС при мольном соотношении Sb:CL (1:7-1:3) и отсутствие заметного синергизма в системе ГББ-ТС причем оценка степени связывания ТС в летучие галогениды при взаимодействии с ХП показала значения близкие к теоретическим в соответствии с классической реакцией:



С использованием метода ротатабельного планирования было оптимизировано

содержание антипиренов и определены составы тройной системы, обеспечивающие минимальные величины остаточного горения и тления покрытий, а также составы, оптимальные с точки зрения придания покрытиям максимальной огнестойкости одновременно по двум показателям (табл. 7).

Таблица 7. Оптимальные составы тройной смеси антипиренов ТС+ХП+ГББ при различных степенях наполнения резинового покрытия

Оптимизируемый параметр	Степень наполнения антипиренами, мас.ч.								
	75			105			135		
	ТС-ХП-ГББ мас.ч.	$\tau_{ог}$	$\tau_{от}$	ТС-ХП-ГББ мас.ч.	$\tau_{ог}$	$\tau_{от}$	ТС-ХП-ГББ мас.ч.	$\tau_{ог}$	$\tau_{от}$
		с			с			с	
Остаточ. горение	14-38-23	5,6	3,0	17-52-36	0	10,5	-	-	-
Остаточ. тление	26-14-35	15,3	0	41-24,5-39,5	7,4	0	53-35-47	1,4	2,8
Остаточ. горение и тление	14-38-23	5,6	3,0	21,5-47-36,5	0	6,5	54,5-41-39,5	0	4,5

Минимум показателя $\tau_{от}$ независимо от степени наполнения резины антипиренами достигается при соотношении антипиренов ТС: ХП: ГББ $\cong 1:3:2$ и мольном соотношении элементов Sb: CL: Br $\cong 1:8:3$, а минимум $\tau_{от}$ – при соотношении Sb: CL: Br $\cong 1:1,7:1,7$. Наилучшие показатели огнестойкости достигаются при наполнении тройной системой при суммарном содержании 135 мас.ч. При наполнении в 105 мас.ч. эффект самозатухания сохраняется, а величина остаточного тления незначительно увеличивается (табл.7).

При уменьшении толщины резины с 2 мм до 0,15 мм. характер влияния антипиренов изменяется - в подавлении остаточного горения взаимодействие ТС с ХП и ГББ не играет существенной роли, а пламягасящее действие пары ГББ+ХП взаимоусиливается. Ослабление синергизма смесей ХП+ТС в этом случае следует связывать с изменением условий протекания реакции (1). Известно, что для термически тонких ($\sigma < 2$ мм) слоев полимеров с уменьшением толщины скорость распространения пламени увеличивается ($v_{пр} \sim 1/\sigma$). Следовательно, уменьшается время прогревания перед фронтом пламени “свежих” слоев покрытия, в которых ХП с ТС не успевают прореагировать.

Синергизм пары ГББ+ХП обусловлен не химическим взаимодействием компонентов, а различиями в их температурах разложения.

Интересно также отметить, что переход от условий горения резиновых пластинок с толщиной 2мм. к условиям горения покрытий с толщиной 0,15мм сопровождается

увеличением пламягасящего действия ХП относительно действия ГББ. Этот факт можно объяснить тем, что в условиях быстрого продвижения пламени по поверхности материала перед фронтом пламени продукты ингибирующие горение образуются в большей мере при разложении ХП, чем термически стойкого ГББ.

В условиях тления резин характер зависимостей $\tau_{тл}$ указывает на синергизм пар ХП+ТС и ГББ+ТС и на отсутствие взаимодействия между ГББ и ХП. Поскольку скорость тления значительно ниже скорости пламенного горения, то в условиях тления прогревание материала осуществляется медленными темпами. Это способствует более полному протеканию реакции (1) и реализации обычного механизма синергизма галоген – сурьма. Эффект действия пары ГББ+ХП отсутствует, так как реакции ингибирования в газовой фазе в условиях тления не играют существенной роли.

Таким образом, механизм пламягасящего действия смесей галогенированных антипиренов с ТС различается в зависимости от вида горения полимера (открытое пламя, тление), а также зависит от геометрических размеров образца и скорости распространения пламени. Эффект синергизма определяется многими факторами, в том числе температурой разложения галогенированного антипирена, составом продуктов его разложения, их реакционной способностью по отношению к ТС.

В резиновых кровельных материалах основным наполнителем является ТУ вводимый в сравнимых с содержанием эластомера в резине количествах. Изучалось влияние его содержания на огнестойкость резин на основе близких по неопределенности, но разных по природе БК и СКЭПТ и содержащих антипиренирующую группу, обладающую значительным огнегасящим эффектом, включающую: ГББ, ХП, ТС, гидроксид алюминия и трис-2,3-дибромпропилфосфат.

Скорость горения резин содержащих антипирены при увеличении содержания ТУ до 30 мас.ч. заметно уменьшается. По-видимому, это можно связать с увеличением доли малогорючего ТУ (Кислородный индекс 0,56-0,64). При дальнейшем увеличении содержания ТУ, скорость горения остается на одном уровне. Это можно связать с образованием углеродных цепочечных структур, формирование которых в основном заканчивается при содержании ТУ 30 мас.ч. В свою очередь увеличивается температуропроводность, что приводит к быстрому увеличению температуры в горящем образце. Основным же фактором повышения огнестойкости, по-видимому, можно считать ухудшение диффузии образующихся летучих продуктов в зону горения, что связано с существенным нарастанием вязкости системы из-за увеличения адсорбционных взаимодействий эластомер-ТУ. Взаимное влияние этих факторов приводит к тому, что в интервале дозировок ТУ 30-60 мас.ч. скорость горения для резин и резиновых смесей остается практически постоянной.

Сравнение скорости горения резин и резиновых смесей на основе БК и СКЭПТ позволяет сделать вывод об определяющем при прочих равных условиях влиянии природы основной цепи эластомера. Действительно, скорость горения композиций на основе СКЭПТ в 2-3 раза меньше, чем для БК. Это связано с большей стойкостью этиленовых и пропиленовых звеньев, по сравнению с изобутиленовыми, к термодеструкции, процессу, предшествующему горению, а также с тем, что при термодеструкции СКЭПТ выделяются более тяжелые фракции углеводородов, чем у БК, способность к диффузии которых к поверхности горения, существенно ниже.

В результате проведенных исследований были разработаны кровельные системы с применением рулонных резиновых материалов на основе этиленпропиленового каучука «Кросил» (ТУ 2567-002 00152000-96) и «Тэлкров» (армированный) (ТУ 2567-039-05766764-99), а их производство освоено на ОАО «Казанской завод СК». Разработанные материалы по своим характеристикам находятся на уровне аналогичных материалов, выпускаемых ведущими фирмами за рубежом и в России, соответствуют требованиям ГОСТ 30547-97. Прогнозируемая долговечность разработанных материалов составляет более 20 лет. В состав кровельной системы кроме резинового материала входят: монтажный клей ПБС-А (ТУ 5775-007-00152000-98), клей для склеивания стыков полотна материала МГ-1 (ТУ 2567-006-00152000-97) и краевой герметик для защиты края стыка - модификация клея МГ-1. За время производства выпущено более 100 тысяч кв.м. материалов и более 800 тонн клеев, нашедших применение на строительных объектах РФ.

Общие выводы:

1. Установлены закономерности и механизмы химической и физико-химической модификации, разработаны и реализованы на практике технологии получения эластомерных композиций эффективно эксплуатирующихся в атмосферных условиях с широким интервалом ценных свойств:

-высоконаполненных герметиков на основе модифицированных жидких тиоколов и тиолсодержащих полиэфиров;

-битум-эластомерных композиций для гидроизоляционных мастик, рулонных кровельных материалов с улучшенными эксплуатационными свойствами и высокой долговечностью.

-эластомерных материалов на основе высокомолекулярных каучуков, с высокой долговечностью и огнестойкостью;

2. Установлены основные закономерности влияния химического строения ПСО на технологические свойства композиций на их основе, на их активность в процессах вулканизации и, соответственно на топологическую структуру образующейся вулканизационной сетки и свойства герметиков при высоких степенях наполнения. Впервые осуществлена химическая модификация жидких тиоколов в процессе синтеза эпоксидной диановой смолой. Методом ЯМР ^{13}C и ^1H изучен его состав и установлено, что полученный олигомер представляет в основном сополимер блочного строения с дополнительными центрами разветвления, причем наиболее регулярная последовательность полисульфидных и эпоксидных блоков в сополимере достигается при 13% мас. эпоксидной смолы. Герметики на основе этого сополимера превосходят известные тиоколовые по технологическим и эксплуатационным показателям и сохраняют свои преимущества в различных условиях эксплуатации.

Изучена эффективность ненасыщенных полиэфиров в качестве химических модификаторов жидких тиоколов. Методами ЯМР ^1H и ^{13}C определен состав полиэфиров и установлена их высокая активность в процессе вулканизации жидких тиоколов, зависящая от природы двойной связи в составе НПЭ. Разработаны тиоколовые герметики модифицированные НПЭ с высокими деформационно-прочностными и адгезионными свойствами.

3. Для улучшения деформационно-прочностных свойств и повышения адгезии к

различным субстратам, а также сокращения доли ПСО разработаны тиоуретановые герметики, получаемые каталитическим взаимодействием ПСО и олигоизоцианатов различной природы. Изучены кинетические закономерности отверждения, установлен механизм и константы скорости реакций, показано, что последняя увеличивается с повышением совместимости и снижением полярности взаимодействующих олигомеров, причем наибольшая скорость характерна для олигомеров с максимальной разницей в полярностях их основной цепи и концевых функциональных групп, что связано с проявлением эффекта локальной концентрации SH-, OH- и NCO- групп.

4. Изучены кинетика отверждения жидких тиоколов диоксидом марганца различной структуры, являющегося основным отвердителем тиоколовых герметиков. Установлено, что его активность в первую очередь проявляется на скорости отверждения практически не влияя на конечные свойства герметика.

Впервые установлена возможность применения оксида цинка для отверждения тиокол-эпоксидных композиций. Максимальный уровень свойств достигается при эквимолекулярном соотношении эпоксидная смола: тиокол. Изучен механизм отверждения, установлено образование сополимерных структур, и показана возможность получения герметиков белого цвета с высокими деформационно-прочностными и адгезионными свойствами.

5. Впервые проведены систематические исследования закономерностей влияния кремнеземов (аэросилов и белой сажи БС-120) и природного мела на реологические и, в том числе тиксотропные свойства композиций на основе ПСО. Эффект тиксотропии при введении кремнеземов обусловлен образованием сетки лабильных водородных связей, разрушающейся с повышением скорости сдвига и восстанавливающейся с ее снижением ниже определенного значения. Максимальный эффект тиксотропии наблюдается при дополнительном введении гликолей, что связано с синергизмом в системе кремнезем-гликоль, проявляющимся наиболее сильно при использовании гликолей с высоким содержанием гидроксильных групп, а в качестве ПСО - ТПМ-2 полимера.

Установлено, что введение природного мела приводит к ускорению процессов отверждения и усилению композиций, проявляющимся в увеличении прочности, особенно в герметиках на основе ТПМ-2 полимера, что связано с меньшей полярностью последнего по сравнению с жидким тиоколом. Во всех изученных системах мел проявляет себя как усиливающий наполнитель, а эффект усиления объясняется физическими взаимодействиями.

6. Впервые изучена модификация нефтяных битумов тиоколом и радиационным деструктантом БК с целью расширения температурного интервала эксплуатации битума и повышения его долговечности. Установлена оптимальная молекулярная масса БК, позволяющие максимально повысить температуру размягчения, морозостойкость, водостойкость и адгезию битумов к минеральным материалам. Исследована структура модифицированного битума и определены его реологические и физико-технические свойства.

Изучена кинетика отверждения тиокола в среде битума и установлено, что при вулканизации тиокола диоксидом марганца битум ингибирует радикальные процессы. Максимальный модифицирующий эффект наблюдается при содержании тиокола в количестве 20-25% мас., что связано с образованием второй непрерывной

фазы и инверсией фаз приводящей к улучшению свойств основной (битумной) матрицы.

7. Впервые проведена модификация низковязких марок битумов смесевыми ТЭП. Установлено влияние состава битума и смесевых ТЭП на модифицирующий эффект, обусловленный их совместимостью. По результатам изучения совместимости ТЭП с битумом, а также физико-технических свойств модифицированного битума оптимизирован состав ТЭП.

Впервые изучены реологические и релаксационные свойства нефтяного битума, модифицированного смесевым ТЭП. Выявлены общие закономерности и индивидуальные особенности влияния ТЭП и его отдельных составляющих на релаксационные параметры композиций, свидетельствующие о торможении релаксационных процессов. Методами ЯМР и оптической микроскопии исследована молекулярная подвижность и структура битума, модифицированного ТЭП. Предложена схема превращения структуры битума при модификации ТЭПами от дискретно-матричной к непрерывной, в результате инверсии фаз. Установлена корреляция реологических и релаксационных свойств такого битума с моделью его структуры.

8. Разработаны долговечные рулонные резиновые покрытия кровельного и гидроизоляционного назначения на основе СКЭПТ и БК. Исследовано влияние состава и типа вулканизирующего агента этих резин на климатическое, термическое и радиационное старение. Установлено, что введение 10% БК в резины на основе СКЭПТ позволяет повысить их долговечность. Обнаружено, что введение битума приводит к увеличению стойкости резин на основе СКЭПТ при термическом старении, а в резинах на основе БК к ее снижению.

Разработаны резины на основе СКЭПТ и БК с высокой огнестойкостью. С помощью термогравиметрических исследований изучен механизм и пламягасящее действие антипиренов в зависимости от толщины и вида горения тонкослойных резиновых материалах. Установлены причины существенного влияния технического углерода на замедление скорости горения таких резин.

9. На основе установленных в работе закономерностей модификации ПСО и эластомеров различными соединениями, с одной стороны, и использования их в качестве модификаторов нефтяного битума, с другой, разработаны и внедрены оптимальные составы и технологии получения герметизирующих и гидроизоляционных материалов, а именно: три модификации двухкомпонентных отверждающихся герметиков на основе ТПМ-2 полимера для герметизации межпанельных стыков в домостроении с общим объемом выпуска более 4000 тонн; рулонные кровельные материалы «Кросил» и «Тэлкров» с общим объемом выпуска более 100000 м²; битумно-полимерные мастики марок ПБС-А, ПБС-Б и эластомерная мастика МГ-1 с общим объемом выпуска более 800 тонн; битумно-полимерный рулонный наплавляемый материал «Бистерол». Организовано опытно-промышленное производство тиоколовых герметиков для стеклопакетов и тиоколовых компаундов кровельного назначения.

Экономический эффект от внедрения разработанных материалов и технологий составляет более 10 млн. рублей.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Хакимуллин Ю.Н., Габитова И.Ф. Влияние техуглерода на огнестойкость резин на основе БК и СКЭПТ // Научно-тех. реф. сб. сер. «Производство шин, РТИ и АТИ –М.: ЦНИИТЭнефтехим. –1982. -№ 7. –С.11-13
2. Насыбуллин Ш.А., Хакимуллин Ю.Н. Особенности действия смесей галогенированных антициренов с триоксидом сурьмы в подавлении горения тонкослойных полимерных материалов // Высокомолекул. соед. –1985. -сер. Б. -№ 3. –С.197-202
3. Нефедьев Е.С., Хакимуллин Ю.Н., Поликарпов А.П., Аверко-Антонович Л.А. Оценка стабильности промышленных герметизирующих паст // Изв. ВУЗов. –1986.–Т.29.–Вып.1.–С.97-100
4. Насыбуллин Ш.А., Хакимуллин Ю.Н., Зарипов И.Н. Горючесть олигоизобутиленов с концевыми кислородсодержащими группами // Журнал прикладной химии. –1987.Т.60.–Вып.1. –С.241-243
5. Суханов П.П., Минкин В.С., Аверко-Антонович Л.А., Хакимуллин Ю.Н. и др. Изучение структуры сополимерных тиоколов методом ЯМР // «Акриловые олигомеры: Синтез, свойства и применение.» Межвузов. сб. - Горький. –1989. –С.42-46.
6. Суханов П.П., Аверко-Антонович Л.А., Минкин В.С., Хакимуллин Ю.Н. О промышленном способе получения низкомолекулярных полисульфидных каучуков // Труды междунар. конф. по каучуку и резине. - М.: -1994. –Т.3. –С.152-158
7. Суханов П.П., Хакимуллин Ю.Н., Косточко А.В., Джанбекова Л.Р. О составе и строении тиоэпоксидных полимеров // Журнал приклад. химии. –1996.-Т.69.-Вып.1. –С.124-126.
8. Идиятова А.А., Хакимуллин Ю.Н. Влияние тиксотропных добавок на физико-механические свойства герметиков на основе полисульфидных олигомеров // Труды НПК «Производство и потребление герметиков и других строительных композиций: состояние и перспективы». - Казань. –1997. –С.63-64
9. Хакимуллин Ю.Н. Герметики на основе полисульфидных и уретановых олигомеров в строительстве: настоящее и будущее // Труды НПК «Производство и потребление герметиков и других строительных композиций: состояние и перспективы». - Казань. – 1997. –С.27-39
10. Нагуманова Э.И., Мурафа А.В., Хакимуллин Ю.Н., Сунгатова З.И., Хакимов А.М., Хозин В.Г. Молекулярная динамика битумно-эластомерных систем // Сб. статей Всероссийской конф. «Структура и динамика молекулярных систем». - Йошкар-Ола-Казань-Москва. –1997. –ч.1. –С.82-85
11. Хакимуллин Ю.Н., Хозин В.Г. Кровельные материалы эластомерного типа в строительстве // Материалы 49^{ой} респ. научн. конф. КГАСА. - Сб. научн. трудов. - Казань. – 1998. –С.31-37
12. Мухутдинов М.А., Хакимуллин Ю.Н., Губайдуллин Л.Ю., Лиакумович А.Г. Модифицированные тиоколовые герметики с улучшенными адгезионными свойствами // Каучук и резина. –1998. -№3. –С.33-35
13. Идиятова А.А., Хакимуллин Ю.Н., Лиакумович А.Г. Герметики строительного назначения на основе полисульфидных олигомеров// Каучук и резина. –1998. -№5. –С.30-33
14. Нагуманова Э.И., Мурафа А.В., Сунгатова З.О., Хакимуллин Ю.Н., Хозин В.Г. Динамика битумно-тиоколовых систем // Сб. статей Всероссийской конф. «Структура и динамика молекулярных систем». Йошкар-Ола. –1998. –С.243-245

15. Хакимуллин Ю.Н., Набиуллин Р.Г., Сулейманов А.М., Мурафа А.В., Хозин В.Г. Эксплуатационная долговечность кровельных материалов из эластомеров // Строительные материалы. –1998. -№ 11. –С.34-36
16. Minkin V.S., Khakimullin Y.N., Idiatova A.A., Minkina Y.V., Deberdeev R.Ya., Zaikov G.E. Features of Commercial Polysulfide oligomers solidification process // Russian Polymer News. – 1999. –V.4, № 3.–P.13-15
17. Minkin V.S., Khakimullin Y.N., Minkina Y.V., Chistyakov V.A., Deberdeev R.Ya., Zaikov G.E. Vulcanization of commercial polysulfide oligomers by manganese dioxide // Russian Polymer News. –1999. –V.4, № 4. –p.1-3
18. Идиятова А.А., Хакимуллин Ю.Н., Вольфсон С.И. Регулирование вязкостных и тиксотропных свойств герметиков на основе полисульфидных олигомеров // Журнал прикладной химии. –1999.-Т.72.-Вып.5. –С.849-852
19. Khakimullin Y.N., Yarullin R.S., Saburov V.Y., Wolfson S.I., Muruzina E.V., Murafa A.V., Khozin V.G. Thermal and radioactive aging of application rubber and rubber-bitumen composition // Inter. Conf. "Strength, durability and stability of materials and structures". –Panevezys. –Lietuva. –1999. -P.345-350
20. Хозин В.Г., Мурафа А.В., Хакимуллин Ю.Н., Вольфсон С.И. Модификация нефтяных битумов полимерами // Сб. статей 5-х академических чтений РААСН «Современные проблемы строительного материаловедения». –Воронеж. 1999 –С..508-514
21. Хакимуллин Ю.Н., Мурафа А.В., Нагуманова Э.И., Сунгатова З.О., Хакимов А.М., Сундуков В.И., Хозин В.Г. Молекулярная подвижность и свойства битум-тиоколовых систем // Сб. статей Всероссийской конф. «Структура и динамика молекулярных систем». – Йошкар-Ола. –1999. –С.212-213
22. Сунгатова З.О., Хакимуллин Ю.Н., Мурафа А.В., Хозин В.Г. Битум-полимерная мастика для защиты арматурной коррозии // Известия Вузов «Строительство». –1999. -№ 2-3. –С.54-56
23. Хакимуллин Ю.Н., Яруллин Р.С., Мурузин Е.В., Мурафа А.В., Сабуров В.Ю., Вольфсон С.И., Хозин В.Г. Старение кровельных материалов на основе малоненасыщенных эластомеров // Материалы междун. конф. «Долговечность и защита конструкции от коррозии». –М.: -1999. –С.634-639
24. Хакимуллин Ю.Н., Сабуров В.Ю., Губайдуллин Л.Ю., Вольфсон С.И., Хозин В.Г. Кровельные и гидроизоляционные материалы на основе эластомеров // «Материалы, технологии, конструкции в строительстве». –Самара. –1999. -№ 1. –С.58-63
25. Хакимуллин Ю.Н., Куркин А.И., Гафуров Ф.Ш., Лиакумович А.Г., Свойства сополимеров тиоколов с эпоксидной смолой // Журнал прикладной химии. –2000. -Т.73. - вып.3. -С. 501-504
26. Пат. РФ №2153517, МПК С 09 К3/10, Герметизирующая композиция. Губайдуллин Л.Ю., Хакимуллин Ю.Н., Лиакумович А.Г., Валеев Р.Р. и др.
27. Куркин А.И., Хакимуллин Ю.Н., Петров О.В., Нефедьев Е.С., Лиакумович А.Г. Изучение кинетики и механизмов отверждения тиоуретановых герметиков // Сб. статей Седьмой Всеросс. Конф. «Структура и динамика молекулярных систем». –Йошкар-Ола, Москва. –2000. –С. 504-506.
28. Куркин А.И., Хакимуллин Ю.Н., Лиакумович А.Г. Влияние состава на свойства тиоуретановых герметиков // Каучук и резина. –2000. -№5. –С. 33-36.
29. Khakimullin Y.N., Minkin V.S., Idiatova A.A., Minkina Y.V., Deberdeev R.Ya., Zaikov G.E.

Manganese Dioxide Structural Influence on Polysulfide Oligomers Cure Speed // Inter. I. Polym. Mater. –2000. -V.47. –P.373-378

30. Khakimullin Y.N., Minkin V.S., Minkina Y.V., Chistyakov V.A., Deberdeev R.Ya., Zaikov G.E. Vulcanization of liquid thiokol based sealants by manganese dioxide // Inter. I. Polym. Mater. –2000. -V.47. –P.367-372

31. Валеев Р.Р., Идиятова А.А., Хакимуллин Ю.Н., Мухутдинова Т.З., Вольфсон С.И., Ликумович А.Г. Вязкостные и физико-механические свойства высоконаполненных составов на основе полисульфидных олигомеров // Вестник КГТУ. –2000. -№ 1-2. –С.58-63

32. Валеев Р.Р., Хакимуллин Ю.Н., Идиятова А.А., Петров О.В., Нефедьев Е.С., Ликумович А.Г. Отверждение герметиков на основе полисульфидных олигомеров, модифицированных мелом различного типа // Сб. статей трудов 7 Всероссийской конф. «Структура и динамика молекулярных систем». –Июшкар-Ола, Москва –2000. –С.501-503

33. Хакимуллин Ю.Н., Кимельблат В.И., Чеботарева И.Г., Мурузина Е.В., Мурафа А.В., Хозин В.Г., Вольфсон С.И. Свойства нефтяных битумов, модифицированных термоэластопластами // Механика композитных материалов. –2000. –Т.36, № 5. –С.691-700

34. Хакимуллин Ю.Н., Сунгатова З.О., Куркин А.И., Нагуманова Э.И., Мурафа А.В., Хозин В.Г., Заиков В.Г., Заиков Г.Е. Особенности модификации битумов отверждающимися тиоколовыми композициями // Пластические массы. –2000. -№1. –С. 36-38.

35. Хакимуллин Ю.Н., Мурафа А.В., Сунгатова З.О., Нагуманова Э.И., Хозин В.Г. Исследование структуры и свойств отверждающихся битум-тиоколовых композиций // Механика композитных материалов. –2000. –Т.36, № 5. –С.701-710

36. Сунгатова З.О., Мурузина Е.В., Мурафа А.В., Хакимуллин Ю.Н., Вольфсон С.И., Хозин В.Г. Битум-полимерные вяжущие для асфальтобетонов // «Композиционные строительные материалы: теория и практика». –сб. научн. трудов междунар. научно-техн. конф. –Пенза. –2000. –ч.II. –С.103-104

37. Хакимуллин Ю.Н., Мурузина Е.В., Мурафа А.В., Хозин В.Г. Кровельные материалы на основе битумов модифицированных смесевыми термоэластопластами // «Композиционные строительные материалы: теория и практика». –сб. научн. трудов междунар. НТК. –Пенза. –2000. –ч.II. –С.125-127

38. Мурузина Е.В., Кимельблат В.И., Хакимуллин Ю.Н., Мурафа А.В., Вольфсон С.И., Хозин В.Г. Исследование релаксационных и физико-технических свойств битумно-полимерных композиций // Труды 7^{ой} Всеросс. конф. «Структура и динамика молекулярных систем» Юшкар-Ола–2000. –сб. статей. –С.513-516

39. Петров О.В., Нефедьев Е.С., Хакимуллин Ю.Н., Идиятова А.А., Чистяков В.А. Влияние природного мела на процесс отверждения жидкого тиокола и тиополиэфира диоксидом марганца // Журнал прикладной химии. –2000. –Т.73. –вып.3. –С.501-504

40. Хакимуллин Ю.Н., Вольфсон С.И., Кимельблат В.И., Куркин А.И., Исмагилова В.Х., Сабуров В.Ю., Хозин В.Г. Резиновые покрытия кровельного назначения на основе этиленпропиленовых каучуков // Каучук и резина. –2001. -№ 3. – С.32-36

41. Валеев Р.Р., Идиятова А.А., Хакимуллин Ю.Н., Губайдуллин Л.Ю., Ликумович А.Г. Свойства и применение герметиков на основе ТПМ-2 полимера // Труды НПК «Состояние и перспективы развития ОАО Казанский завод СК». –Казань. –2001. –С.97-102

42. Хакимуллин Ю.Н., Губайдуллин Л.Ю. Современные тенденции в области производства и потребления герметиков на основе полисульфидных олигомеров // Труды

- НПК «Состояние и перспективы развития ОАО Казанский завод СК». –Казань. –2001. - С.128-129
43. Валеев Р.Р., Идиятова А.А., Петров О.В., Хакимуллин Ю.Н., Нефедьев Е.С., Лиакумович А.Г. Влияние природного и модифицированного мела на свойства тиоколовых герметиков // Каучук и резина. –2001. -№ 3. –С.29-32
44. Khakimullin Yu.N., Sungatova Z.O., Kurkin A.I., Nagumanova E.I., Murafa A.V., Khozin V.G., Zaikov G.E. Features of bitumen modification by solidifying thiokol compositions // Russian Polymer News. –2001. –V.6. -№2. –P.29-32
45. Идиятова А.А., Хакимуллин Ю.Н., Лиакумович А.Г. Герметики на основе полисульфидных олигомеров различной природы // Каучук и резина. –2001. -№ 3. –С.27-29
46. Мурафа А.В., Нагуманова Э.И., Мурузина Е.В., Хакимуллин Ю.Н., Макаров Д.Н. Исследование молекулярной подвижности и свойств в системе битум-ТЭП //Труды 8 Всеросс. конф. «Структура и динамика молекулярных систем» Яльчик–2001. –сб.статей. – ч.1. –Йошкар-Ола. –2001. –С.87-90
47. Хозин В.Г., Мурафа А.В., Хакимуллин Ю.Н., Вольфсон С.И. Битум-полимерные вяжущие для дорожных битумов // Труды Российской НПК «Проблемы производства и применения дорожных битумов». –Казань. –2001. –С.78-87
48. Хакимуллин Ю.Н., Куркин А.И., Лиакумович А.Г., Ионов Ю.А., Свойства герметиков на основе сополимерного с эпоксидной смолой тиокола // Каучук и резина. - 2001.-№4- С.22-25
49. Хакимуллин Ю.Н., Исмагилова В.Х., Сабуров В.Ю., Закирова Л.Ю., Сунгатова З.О., Мурафа А.В., Хозин В.Г., Вольфсон С.И. Гидроизоляционные материалы на основе битумов, модифицированных эластомерами // Материалы 1^{ой} междунар. НТК «Гидроизоляционные материалы-XXI век «Aqua STOP».-С-Петербург. –2001.–С.66-68
50. Мурафа А.В., Нагуманова Э.И., Хакимуллин Ю.Н., Макаров Д.Н., Хозин В.Г. Исследование реологических свойств систем битум-термоэластопласты // «Проблемы реологии полимерных и био-медицинских систем» межвузовский сб. научн. тр. –Саратов. – 2001. -С.38-40
- 51.Исмагилова В.Х., Сабуров В.Ю., Хакимуллин Ю.Н., Вольфсон С.И. Негорючие резиновые покрытия на основе этиленпропиленового каучука // Труды НПК «Состояние и перспективы развития ОАО «Казанский завод СК». –Казань. –2001. –С.108-112
- 52.Хакимуллин Ю.Н., Губайдуллин Л.Ю. Современные подходы к получению отверждающихся герметиков // Вторые Кирпичниковские чтения, пленарные доклады.- Казань.- 2001.- С.63-68
- 53.Хакимуллин Ю.Н., Хозин В.Г., Границы применимости герметиков на основе жидких тиоколов и ТПМ-2 полимера в строительстве // Сб. научных трудов международной НТК «Композиционные строительные материалы. Теория и практика».- Пенза.- 2002.-С.350-351
- 54.Исмагилова В.Х., Сабуров В.Ю.,Хакимуллин Ю.Н., Вольфсон С.И. Влияние типа и содержания наполнителей на свойства резин на основе малоненасыщенных каучуков // Известия ВУЗов, сер. «Химия и химическая технология».-2002.-вып.1.-т.45.-С.107-110
- 55.Патент РФ №2179986, МПК С08 L95/00, «Битумно-полимерная композиция (Варианты)», Хакимуллин Ю.Н., Хозин В.Г., Мурафа А.В., Сунгатова З.О., Мурузина Е.В., Куркин А.И.
- 56.Кимельблат В.И., Мурузина Е.В., Чеботарева И.Г., Хакимуллин Ю.Н., Мурафа А.В., Вольфсон С.И., Хозин В.Г. Релаксация напряжения в битумах модифицированных полимерами // Коллоидный журнал.- 2002.-т.64.- №4.- С.493-497.

57. Хакимуллин Ю.Н., Валеев Р.Р., Губайдуллин Л.Ю., Минкин В.С., Ощепков О.В., Ликумович А.Г., Дебердеев Р.Я., Заиков Г.И. Отверждение тиоколовых герметиков в присутствии непредельных соединений // Пластические массы.- 2002.- № 7- сС.33-36.
58. Идиятова А.А., Хакимуллин Ю.Н., Гафуров Ф.Ш., Ликумович А.Г. Вулканизация жидких тиоколов оксидом цинка // Каучук и резина.- 2002.- №4.- С.25-29
59. Валеев Р.Р., Хакимуллин Ю.Н., Быльев В.А., Ликумович А.Г. Термические свойства герметиков на основе ТПМ-2 полимера // Труды IX Всеросс. конф. «Структура и динамика молекулярных систем».- Яльчик-2002.- Уфа-Казань-Москва-Йошкар-Ола.- сб. статей.- ч.1.- 2002.- С.84-87.
60. Yu.N.Khakimullin, V.S.Minkin, O.Ya.Oshchepkov, R.Ya. Deberdeev and G.E.Zaikov, Kinetics of the industrial liquid thiokols vulcanisation // Radical and ion reactions: problems and ways of their solution / G.E. Zaikov editor, Nova Science Publisher, Inc./ Huntington, New York, 2001, s. 107-113
61. V.S.Minkin, Yu. E. Kotelnikov, Yu.N.Khakimullin, R.Ya. Deberdeev, G.E.Zaikov, Yu.V.Minkina, Structure and molecular activity of liquid thiokols vulcanisates, // Radical and ion reactions: problems and ways of their solution / G.E. Zaikov editor, Nova Science Publisher, Inc./ Huntington, New York, 2001, s. 209-215
62. Исмагилова В.Х., Сабуров В.Ю., Хакимуллин Ю.Н., С.И.Вольфсон Влияние наполнителей на свойства огнестойких резин на основе СКЭПГ // Известия ВУЗов, сер. «Химия и химическая технология», 2002, т. 45, вып.5, С.116-118
63. Куркин А.И., Хакимуллин Ю.Н., Петров О.В., Нефедьев Е.С., Ликумович А.Г. Модификация тиоколовых герметиков нефтяными битумами // Каучук и резина.-2002.-№6.- С.18-20

Соискатель



Хакимуллин Ю.Н.

Заказ 136

Тираж 80 экз.

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