

0- 778614

На правах рукописи

КУЛИКОВ АЛЕКСЕЙ ВИКТОРОВИЧ

**ПОЛИЭФИРУРЕТАНТИОЛЫ И
ГЕРМЕТИЗИРУЮЩИЕ КОМПОЗИЦИИ НА ИХ ОСНОВЕ**

05.17.06 -Технология и переработка полимеров и композитов

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Казань – 2009

Работа выполнена в Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Казанский государственный технологический университет»

Научный руководитель: доктор химических наук,
профессор
Самуилов Яков Дмитриевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
профессор
Гарипов Рустем Мирсаетович

кандидат химических наук,
доцент
Фахрутдинова Венера Хафизовна

Ведущая организация: Волгоградский государственный
технический университет,
г. Волгоград

Защита состоится 16 сентября 2009 года в ____ часов на заседании диссертационного совета Д 212.080.01 при Казанском государственном технологическом университете по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, 68, зал заседаний Учёного совета.

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

Автореферат разослан 14 августа 2009 г.

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КГУ



0000549207

Учёный секретарь
диссертационного совета

Черезова

Е.Н.Черезова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В настоящее время наблюдается устойчивая тенденция увеличения потребления полимерных композиционных материалов. Наибольшее распространение среди них приобретают герметизирующие материалы на основе реакционноспособных олигомеров с высокой стойкостью к климатическим воздействиям (ультрафиолету, озону, воде, кислотам, щелочам), масло- и бензостойкостью, с высокими показателями газопроницаемости, адгезией к алюминию, стеклу. Таким требованиям удовлетворяют герметизирующие композиции на основе полисульфидных олигомеров, в первую очередь, жидких тиоколов и тиолсодержащих полиэфиров.

Серьезными недостатками промышленной технологии производства тиоколов является многостадийность и крайне неблагоприятное воздействие на окружающую среду.

На сегодняшний день нет совершенной технологии получения тиоколов, которая удовлетворяла бы их производителей. Нет на мировом рынке и тиоколов, которые полностью соответствовали бы запросам широкого круга потребителей. Поэтому разработка новых подходов к синтезу олигомеров с концевыми меркапто-группами является **важной и актуальной** задачей.

Простые разветвленные полиэферы могли бы быть хорошими исходными соединениями для получения олигомеров с концевыми меркапто-группами. Однако вулканизаты подобного типа олигомеров обладают неудовлетворительными физико-механическими показателями. Причиной этого является слабые межмолекулярные взаимодействия в их системах. Поэтому, если опираться в синтезе олигомеров с сульфогидрильными группами на простые полиэферы, необходимо решить дополнительно проблему увеличения межмолекулярного взаимодействия. Анализируя различные синтетические возможности введения тех или иных групп в структуру олигомеров на основе простых полиэфиров, содержащих концевые меркапто-группы, мы пришли к выводу о целесообразности включения в них уретановых фрагментов.

Уретановые фрагменты с одной стороны являются полярными, с другой стороны являются типичными группами, способными к образованию ассоциатов, связанными водородными связями. Специфические взаимодействия между отдельными фрагментами в структуре вулканизатов могли позволить увеличить когезионные взаимодействия, и, как следствие, их физико-механические показатели.

Предлагаемая работа направлена на разработку малоотходного синтеза олигомеров с уретановыми фрагментами в основной цепи и концевыми меркапто-группами. Уретановые звенья в этих олигомерах мог-

ли позволить получить вулканизаты с повышенными физико-механическими показателями.

Целью настоящей работы являлась разработка методов получения олигомеров с уретановыми фрагментами в основной цепи и концевыми тиольными группами, принципов получения на их основе композиций, вулканизатов и их количественная характеристика.

В ходе выполнения работы решались следующие задачи:

- Разработка методов получения полиэфируретантиолов (ПЭУТ);
- Исследование возможности использования в синтезе ПЭУТ различных промышленных простых и сложных олигоэфиров;
- Разработка рецептур наполненных композиций на основе ПЭУТ;
- Изучение природы агентов вулканизации на свойства герметиков на основе ПЭУТ;
- Характеристика свойств герметиков в зависимости от их композиционного состава.

Научная новизна:

- Разработан метод получения нового типа олигомеров с концевыми сульфогидрильными группами – полиэфируретантиолов.

- Определены условия (температура, продолжительность взаимодействия, соотношения NCO:OH - групп, наличие и природа катализаторов, природа ингибиторов окисления меркаптогрупп) селективного исчерпывающего взаимодействия 2 - меркаптоэтанола с форполимерами по гидроксильной группе.

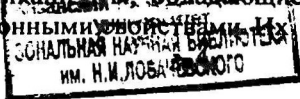
- Определено влияние природы агентов вулканизации (диоксид марганца, бихромат натрия, оксид цинка), их дисперсности, природы наполнителей, природы олигоэфира, используемого в синтезах (простые и сложные линейные и разветвленные олигоэфиры), тиксотропных добавок, пластификаторов, адгезионных добавок, стабилизаторов, ускорителей вулканизации на свойства герметиков на основе ПЭУТ.

- Установлена взаимосвязь между свойствами вулканизатов на основе ПЭУТ и составом композиций, используемых для их получения. Найдены составы композиций на основе ПЭУТ, позволяющие получать герметики, которые по прочностным и адгезионным свойствам превосходят существующие тиоколовые герметики.

Практическая значимость:

Предложен одnoreакторный малоотходный метод получения ПЭУТ. Он был использован для выпуска укрупненной опытной партии ПЭУТ в цехе № 10 ОАО «Казанский завод СК».

Разработаны рецептуры композиций на основе ПЭУТ, которые позволяют получать вулканизаты, обладающие повышенными физико-механическими и адгезионными свойствами. Их можно рекомендовать



для использования в машиностроении и строительстве взамен традиционных тиоколовых герметиков и герметиков на основе ТПМ-2 полимера.

Публикации. Материалы диссертации опубликованы в 7 статьях в ведущих научных журналах, рекомендованных ВАК.

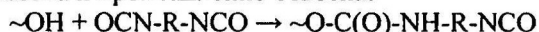
Апробация работы. Материалы работы докладывались на ежегодных итоговых научных конференциях Казанского государственного технологического университета (2006-2008г.г.) и научно-технических конференциях ОАО «Казанский завод СК» (2006-2008г.г.)

Структура диссертации. Работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения, выводов и списка литературы. Работа содержит 140 страниц машинописного текста, 32 таблицы и 37 рисунков. Список литературы включает 146 наименований.

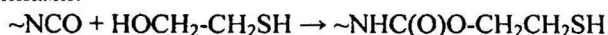
ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Принципы синтеза полиэфируретантиолов

Нами была выбрана следующая схема получения полиэфируретантиолов (ПЭУТ): при взаимодействии простых линейных или разветвленных полиэфиров (лапролов) с концевыми гидроксильными группами можно получить форполимеры, технология получения которых уже хорошо известна и промышленно освоена:



При взаимодействии полученных форполимеров с меркаптоэтанолам принципиально можно было бы получить полиэфируретаны с концевыми меркаптогруппами:



Достоинствами указанного подхода является то, что он основывается на производимых в больших масштабах продуктах, и приведенная схема не предполагает образования каких либо отходов.

Практическая реализация указанного выше подхода осложнялась тем, что меркаптоэтанол является бифункциональным соединением. И сульфогидроксильные и гидроксильные группы способны реагировать с изоцианатами, образуя соответственно тиоуретаны и уретаны. Поэтому взаимодействие форполимеров с меркаптоэтанолам легко могло привести к получению сшитых (в случае трехфункциональных форполимеров) либо высокомолекулярных линейных (в случае двухфункциональных форполимеров) полимеров. Возникла необходимость найти такие условия взаимодействия меркаптоэтанола с форполимерами, которые приводили бы к желаемым продуктам.

Характерной особенностью тиоуретанов является их термическая нестабильность: при высокой температурах они распадаются на меркаптаны

и изоцианаты.

Это свойство тиюретанов создавало посылки для селективного проведения реакций с меркаптоэтанолом по гидроксильной группе, так как уретаны существенно превосходят по своей термической стойкости тиюретаны. Для оценки температурного интервала, при котором возможно провести эту селективную реакцию, требовалось знание термодинамических параметров реакций изоцианатов со спиртами и меркаптанами. Был проведен квантово-химический расчет (метод B3LYP с использованием расширенного базиса STO-6-31G(d)) модельных превращений – взаимодействий фенилизоцианата с метанолом и метилмеркаптаном с целью определения термодинамических параметров этих реакций (таблица 1).

Таблица 1. Энтальпии (ΔH), энтропии (ΔS) и константы равновесия (K_p) реакций метилмеркаптана с фенилизоцианатом

Реакция	ΔH° , ккал/ моль	ΔS° , кал/ К·моль	K_p (25 ⁰ С)	K_p (85 ⁰ С)	K_p (100 ⁰ С)	K_p (110 ⁰ С)
$C_6H_5NCO + CH_3OH \rightleftharpoons C_6H_5NHC(O)OCH_3$	-24,7	-42,2	$7,9 \cdot 10^8$	$7,2 \cdot 10^5$	$1,7 \cdot 10^5$	$7,5 \cdot 10^4$
$C_6H_5NCO + CH_3SH \rightleftharpoons C_6H_5NHC(O)SCH_3$	-13,1	-44,8	0,6	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$7,1 \cdot 10^{-3}$	$4,8 \cdot 10^{-3}$

Из данных таблицы 1 следует, что тиюретаны действительно являются термически нестойкими соединениями, и при повышенных температурах они распадаются на изоцианат и меркаптан. Уретаны, в отличие от тиюретанов, представляют собой термически более устойчивые соединения. При концентрациях изоцианата и меркаптана равных 1 моль/л., при указанных в таблице 1 константах равновесия при 25⁰С будет находиться в равновесии 30 %, при 85⁰С- 1,5 %, при 100⁰С- 0,7 %, при 110⁰С- 0,5 % тиюретана. Реакции спиртов в этих же условиях практически будут протекать необратимо. Отсюда появлялось решение проблемы селективного вовлечения меркаптоэтанолола в реакции с изоцианатами с получением уретанов: для достижения этой цели необходимо проводить реакции при температурах не менее 100⁰С.

Проведенные нами эксперименты по взаимодействию форполимеров, полученных из полиолов и толуилендиизоцианата марки

Т-80, с меркаптоэтанолом полностью подтвердили указанную посылку. При 100°C при соблюдении соотношения мольного соотношения $[NCO:OH]$, равного 1:1, получали прозрачный бесцветный жидкий продукт, в котором содержание SH-групп соответствовало теоретически рассчитанному. При 80°C образуется высоковязкий продукт, с пониженным содержанием сульфгидрильных групп. Подобное же явление происходит при проведении реакции при 110°C. Меркаптоэтанол обладает высокой летучестью, и при высоких температурах происходят потери за счет его перехода в газовую фазу. При этом в реакционной смеси развиваются процессы аллофанатообразования.

На рис. 1 и 2 представлены зависимости изменения содержания количества сульфгидрильных групп и вязкости синтезированных нами ПЭУТ от температуры синтеза. Приведенные на рис. 1 и 2 зависимости подтверждают, что реакцию синтеза ПЭУТ следует проводить при 100 °C.

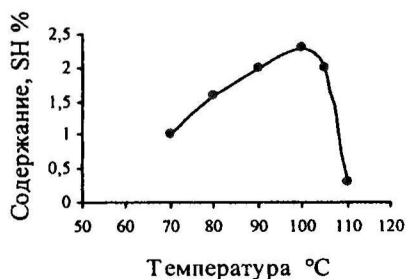


Рис. 1. Зависимость изменения содержания SH-групп в ПЭУТ на основе лапрола 3603 и диизоцианата Т-80 от температуры синтеза. Время реакции -4 часа.

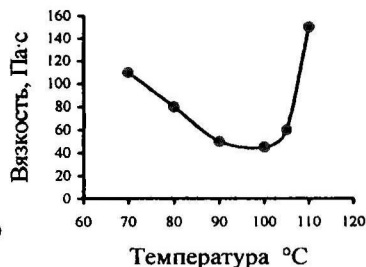
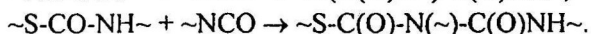
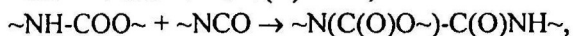
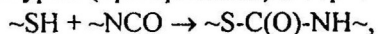


Рис. 2. Зависимость изменения вязкости ПЭУТ на основе лапрола 3603 и диизоцианата Т-80 от температуры синтеза. Время реакции -4 часа

Важной технологической задачей при синтезе ПЭУТ являлось определение продолжительности процесса, которое гарантировало бы исчерпывающее протекание реакции. Специально поставленными опытами химическими методами и методом ИК-спектроскопии, было показано, что полное исчерпание изоцианатных групп (остаточное содержание не более 0,2 %) происходит через 3-4 часа. Проведение процесса взаимодействия меркаптоэтанол с форполимером в течение большего времени нецелесообразно, так как оно связано с лишними затратами энергии. Другой важной проблемой являлось определение точности соблюдения соотношения $NCO : OH$ в проводимых превращениях. На стадии синтеза

форполимера выбор мольного соотношения гидроксильных и изоцианатных групп 1:2 является оптимальным.

На стадии синтеза ПЭУТ увеличение содержания количества NCO-групп относительно OH-групп приводило к получению образцов ПЭУТ с повышенной молекулярной массой и вязкостью. Мы полагаем, что повышение вязкости ПЭУТ в этом случае связано с взаимодействием концевых меркапто-групп с изоцианатными группами при пониженных температурах (при хранении) и образованием аллофанатов в ходе синтеза:



При избытке меркаптоэтанола уменьшается вероятность протекания указанных побочных процессов. Это приводит к уменьшению вязкости ПЭУТ. Однако избыток меркаптоэтанола приводит к уменьшению молекулярной массы ПЭУТ. Это обстоятельство является неблагоприятным при последующем получении вулканизатов из образцов ПЭУТ. В таблице 2 приведены данные по изменению вязкости и содержанию SH- групп в синтезированных нами образцах ПЭУТ в зависимости от мольного соотношения NCO:OH-групп.

Таблица 2. Влияние соотношения (моль) между количеством изоцианатных групп в форполимере на основе лапрола 3603 и гидроксильными группами меркаптоэтанола на вязкость полиэфируретантиолов и содержание в них сульфогидрильных групп

Соотношение [NCO] : [OH]	η , Па·с (25°C)	Содержание SH групп, факт. %	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$
1:1,09	37	2,45	6370	4860	1,31
1:1	45	2,18	7950	5660	1,40
1:0,94	120	1,50	8620	6300	1,37

Ни высоковязкие, ни низкомолекулярные связующие не имеют практического значения для получения композиций герметиков. Поэтому точное соблюдение эквимольного соотношения NCO:OH групп в ходе синтеза ПЭУТ является важным технологическим параметром.

Время взаимодействия форполимеров с меркаптоэтанола можно было сократить при использовании катализаторов. Было изучено влияние типичных катализаторов уретанообразования, таких, как дибутилоловодилаурат, октоат олова, диазобисциклооктана на свойства

получаемых образцов ПЭУТ.

Применение любого из указанных катализаторов вызывало не только ускорение основного процесса, но и к развитию побочных реакций (образованию аллофанатов, триизоциануратов). Они приводили к значительному возрастанию вязкости образцов ПЭУТ, что делало их непригодными для получения композиций на их основе. Поэтому применение каких-либо катализаторов на стадии синтеза ПЭУТ является нецелесообразным.

В синтезе полиэфируретантиолов появляется дополнительная проблема, связанная с окислением кислородом воздуха концевых меркапто-групп ПЭУТ до дисульфидов. Этот процесс сопровождается ростом молекулярной массы и как следствие, вязкости. Окислению подвергаются ионизированные формы сульфгидрильных групп. Равновесие ионизации в сторону нейтральной формы можно было сдвинуть введением в состав реакционной смеси кислот Бренстеда. Было изучено влияние орто-фосфорной кислоты, бис – 2- этил- гексилового эфира орто-фосфорной кислоты, азотной, серной кислот на свойства получаемых образцов ПЭУТ. Азотная и серная кислоты приводят к резкому возрастанию вязкости образцов ПЭУТ – они проявляют при повышенных температурах окислительные свойства. Пониженная вязкость образцов ПЭУТ наблюдается при использовании ортофосфорной кислоты и ее бис-эфира. По экономическим соображениям для ингибирования окисления меркапто-групп более целесообразно использовать орто-фосфорную кислоту. Оптимальное содержание ее в реакционной смеси составляет 0.1% (масс.).

Образцы ПЭУТ можно было получать при использовании различных олигомерных простых и сложных эфиров. Мы изучили взаимосвязь между природой олигоэфиров, используемых для получения форполимеров и свойствами образцов ПЭУТ. В качестве олигоэфиров использовали полиэтиленгликольфталат (ПЭФД, м.м. 530 Д), полиэтиленгликольадипинат (ПДА-800, м.м. 1500 Д), различные образцы лапролов. Свойства полученных нами образцов ПЭУТ приведены в таблице 3.

Из данных таблицы 3 видно, что образцы ПЭУТ, для синтеза которых использовались сложноэфирные диолы, обладают высокой вязкостью. Это обстоятельство могло усложнить получение композиций на их основе. Удовлетворительными вязкостными свойствами обладают образцы ПЭУТ на основе простых полиэфиров – лапролов.

Среди различных простых полиэфиров лапрол-3603 является одним из наиболее доступных.

Разработанные принципы получения ПЭУТ позволили выпустить его опытную партию в цехе № 10 ОАО “Казанский завод СК”. Форполимер был синтезирован на основе лапрола-3603 и толуилендиизоцианата марки Т-80.

Таблица 3. Содержание меркаптогрупп (% SH) и вязкость (η) ПЭУТ на основе различных полиэфирполиолов и толуилендиизоцианата марки Т-80

Полиэфирполиол	% SH теор.	% SH факт.	η , Па·с (25°C)
ПЭФД	6,3	6,12	212
ПДА-800	3,2	3,02	131
Лапрол-3603	2,3	2,20	45
Лапрол-4503	1,8	1,70	42
Лапрол-5003	1,7	1,59	34
Лапрол-6003	1,4	1,37	27

Полученный образец ПЭУТ представлял собой бесцветную, прозрачную жидкость, которая содержала 2,3% меркапто-групп и имела вязкость при 25°C, равную 45 Па·с.

1. Композиции на основе полиэфируретантиолов и свойства их вулканизатов

Олиготиолы в основном используются для получения герметиков различного назначения. Развивая наши работы в области ПЭУТ, мы в дальнейшем обратились к разработке составов композиций для получения герметиков на их основе.

Все исследованные в данной работе составы представляют собой двухкомпонентные системы. Один из компонентов принято называть основным, другой - отверждающим. Процесс получения вулканизатов заключается в смешении основной и отверждающей пасты и последующей выдержке.

Влияние природы олигомерных полиолов, использованных для синтеза ПЭУТ, на свойства вулканизатов на их основе. Свойства ПЭУТ и вулканизатов композиций на их основе меняются в широких пределах в зависимости от природы исходного полиэфира.

Была изучена зависимость между физико-механическими свойствами вулканизатов и типом олигомерного полиола, использованного для синтеза ПЭУТ (таблица 4). Для изучения этой зависимости использовали композиции, наполненные диоксидом титана и отвержденные с использованием в качестве агента вулканизации диоксида марганца (паста №9).

Из данных таблицы 4 видно, что наиболее высокие физико-механические показатели вулканизатов наблюдаются при использовании в качестве исходного полиола Лапрола -3603.

Таблица 4. Жизнеспособность (τ) композиций на основе олигомеров с HS-группами, условная прочность (σ), условная прочность (σ_{100}) при относительном удлинении 100 %, условная прочность (σ_{300}) при относительном удлинении 300 %, относительное удлинение в момент разрыва (ϵ), относительная остаточная деформация ($\epsilon_{ост.}$) после разрыва и адгезионная прочность (А) к бетону при нагрузке 0,3 МПа вулканизатов

№ п / п	Тип олигомера	τ , час.	σ , МПа	σ_{100} , МПа	σ_{300} , МПа	ϵ , %	$\epsilon_{ост.}$, %	А, мин.	Вид разрыва от бетона
1	ПЭУТ (ПЭФД)	12	0,32	0,04	0,11	760	60	4	когез.
2	ПЭУТ (ПДА-800)	10	0,20	0,01	0,15	1100	82	0	когез.
3	ПЭУТ (Лапрол-3603)	2	1,25	0,60	-	280	8	48	адгез.
4	ПЭУТ (Лапрол-4503)	2	1,20	0,17	1,10	340	16	31	адгез.
5	ПЭУТ (Лапрол-5003)	3	1,10	0,42	0,90	370	18	18	адгез.
6	ПЭУТ (Лапрол-6003)	4	0,90	0,15	0,42	530	20	14	адгез.

Влияние природы отверждающих агентов на свойства вулканизатов. Было изучено влияние природы отверждающего агента на свойства вулканизатов на основе ПЭУТ. В качестве агентов вулканизации были использованы диоксид марганца, бихромат натрия, оксид цинка.

Наинизшим водопоглощением обладают вулканизаты, полученные с применением диоксида марганца (рис.3) Последнее обстоятельство определяет его выбор для практического применения. Диоксид марганца производится разными фирмами. Различные диоксиды марганца отличны по своим свойствам.



Рис. 3. Зависимость водопоглощения образцов вулканизатов от времени экспозиции (t).

1. $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
2. ZnO
3. MnO_2

Было проведено сравнение активности различных марок диоксида марганца (2Т-2 , 2-NG (Shepherd) и FA-X, FA-K(Honeywell) и диоксид марганца, производимый по ТУ У 21855220.001-2000 в процессе вулканизации композиций на основе ПЭУТ. Наиболее активными оказались образцы диоксида марганца фирмы « Shepherd » 2N-G и «Honeywell» FA-X. Эти марки диоксида марганца имеют щелочной характер и высокую дисперсность. Оба эффекта способствуют повышению эффективности вулканизации композиций на основе ПЭУТ.

Таблица 5. Жизнеспособность (τ) и условная прочность(σ), условная прочность (σ_{100}) при относительном удлинении 100 %, условная прочность (σ_{300}) при относительном удлинении 300 %, относительное удлинение в момент разрыва(ϵ), относительная остаточная деформация ($\epsilon_{\text{ост}}$) после разрыва композиций герметиков, полученных с использованием различных видов пластификаторов

№ п / п	Тип пластификатора (ПЭУТ : пластификатор)	τ , час.	σ , МПа	σ_{100} , МПа	ϵ , %	$\epsilon_{\text{ост}}$, %
1	-	2	1,25	0,60	280	8
2	Хлорпарафин (70:30)	2	0,98	0,40	250	10
3	Этиленгликоль-дибензоат (70:30)	2	1,15	0,70	276	8
4	Бутилбензилфталат (70:30)	2	1,20	0,72	256	6
5	Дибутилфталат (70:30)	2	1,11	0,55	260	8
6	Смесь хлорпарафина с дибутилфталатом (70:20:10)	2	1,05	0,49	270	6

Оксид цинка проявляет себя как неудовлетворительный агент вулканизации.

Бихромат натрия по сравнению с двуокисью марганца является более эффективным сшивающим соединением. Окончательный выбор агента вулканизации был сделан на основе водопоглощения отвержденных образцов.

Использование пластификаторов в композициях на основе ПЭУТ.

Пластификаторы позволяют снизить стоимость композиций, уменьшают их вязкость и придают эластичность герметикам.

Мы изучили влияние хлорпарафина, дибутилфталата, бутилбензилфталата, этиленгликольдибензоата на вязкость композиций на основе ПЭУТ и свойства вулканизатов (таблица 5).

Наилучшими пластификаторами для композиций на основе ПЭУТ являются соединения со сложнэфирными фрагментами.

Однако эти пластификаторы имеют относительно высокую стоимость. Самой низкой стоимостью обладает хлорпарафин. Но он не столь эффективен, как сложнэфирные пластификаторы. Мы показали, что использование смеси хлорпарафина с дибутилфталатом позволяет существенно снизить и вязкость композиций, и сохранить на приемлемом уровне физико-механические показатели вулканизатов.

Наполнители для композиций на основе ПЭУТ. Наполнители позволяют снизить стоимость композиций, позволяют в ряде случаев повысить физико-механические свойства вулканизатов. В практическом отношении важным обстоятельством является изменение вязкостных свойств композиций при их наполнении.

Было изучено влияние различных наполнителей – мела, каолина, двуокиси титана, технического углерода, аэросила – на изменение вязкости композиций.

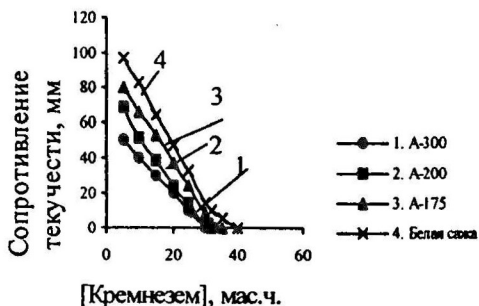


Рис. 4. Зависимость сопротивления течучести композиций на основе ПЭУТ от количества различных модификаций диоксида кремния.

Одновременно мы исследовали возможность регулирования

вязкости за счет добавок воды, этиленгликоля. Для получения тиксотропной пасты из ПЭУТ можно применять такие наполнители, как аэросил, белую сажу, мел, каолин, технический углерод.

Тиксотропность смесей с аэросилом достигается при малом его содержании. Использование различных модификаций диоксида кремния, их количества в композициях, позволяет регулировать сопротивление текучести составов на основе ПЭУТ в широких интервалах (рис.4).

Наиболее высокий тиксотропный эффект проявляется в композициях с применением аэросила марки А-300. Однако при его использовании возникают трудности, связанные с получением композиций. Меньшая вязкость композиций при использовании аэросила А-200 определила его выбор как тиксотропной добавки для составов с использованием ПЭУТ. Специальными экспериментами нами было показано, что использование таких дешевых соединений, как вода и этиленгликоль, позволяет снизить содержание аэросила как тиксотропной добавки в смесях с ПЭУТ.

Применение ингибиторов окисления для увеличения сохранности композиций на основе ПЭУТ. Меркапто-группы ПЭУТ заметно реагируют с кислородом воздуха с образованием дисульфидов.

Таблица 6. Влияние количества стеариновой кислоты на изменение вязкости композиций на основе ПЭУТ при их хранении

Количество стеариновой кислоты на 100 мас.ч. ПЭУТ	Вязкость при 25°С, Па·с после синтеза	Вязкость при 25°С, Па·с через 9 дней
-	45	70
0,1	46	53
0,3	47	52
0,5	49	50
0,7	55	55

Это приводит к возрастанию вязкости композиций и образованию пленки на основной пасте. Поэтому появляется проблема стабилизации композиций на основе ПЭУТ. Как уже упоминалось выше, такой процесс можно ингибировать кислотами.

Была исследована возможность использования стеариновой кислоты для стабилизации композиций на основе ПЭУТ (таблица 6).

Стеариновая кислота хорошо совмещается с компонентами композиций. Наиболее удобным способом введения стеариновой кислоты в композиции оказался ввод ее в основную пасту в виде расплава с пластификатором. На физико-механические характеристики вулканизатов композиций на основе ПЭУТ введение стеариновой кислоты практически не влияет. Ингибирующий эффект стеариновой кислоты проявляется при незначительных ее содержаниях в композиции.

Регулирование адгезионных свойств герметиков на основе ПЭУТ. Одним из важных показателей, обеспечивающих долговременную эксплуатацию герметиков, является их адгезия к различным субстратам. Поэтому в состав композиций герметиков вводят адгезионные добавки. В качестве адгезионных добавок часто используют различные функционализированные алкоксисиланы. Было изучено влияние различных алкоксисиланов, а также эпоксидной смолы ЭД-20 на адгезионные свойства вулканизатов на основе ПЭУТ (таблица 7).

Таблица 7. Жизнеспособность (τ) композиций на основе олигомеров с HS-группами, условная прочность (σ), условная прочность (σ_{100}) при относительном удлинении 100 %, условная прочность (σ_{300}) при относительном удлинении 300 %, относительное удлинение в момент разрыва (ϵ), относительная остаточная деформация ($\epsilon_{ост.}$) после разрыва и адгезионная прочность (А) к алюминию при нагрузке 0,3 МПа вулканизатов

№ п/п	Наименование адгезионной добавки	τ , час.	σ , МПа	σ_{100} , МПа	ϵ , %	$\epsilon_{ост.}$, %	А, мин.
1	-	1	1,25	0,60	280	8	1
2	Dynasylan GLYMO [3-(2,3 эпоксипрокси) пропил] триметоксисилан	1	0,94	0,85	109	4	10
3	Dynasylan 1189 N-[3(триметоксисилил) пропил]бутиламин	30	0,75	0,50	105	4	6
4	АГМ-9 γ -аминопропилтри-этоксисилан	30	0,7	0,45	102	2	7
5	Смола эпоксидная ЭД-20	1	0,6	0,30	98	2	2

Наилучшие показатели по адгезии к алюминию показывают адгезионные добавки Dynasylan GLYMO, Dynasylan 1189 N и АГМ-9. Модификация ПЭУТ кремний содержащими соединениями, которые могут взаимодействовать с ними либо химически, либо по типу водородной связи, является эффективным методом увеличения адгезионных свойств ПЭУТ.

Управление жизнеспособностью композиций на основе ПЭУТ при их вулканизации. Различные сферы использования герметиков требуют их разной жизнеспособности.

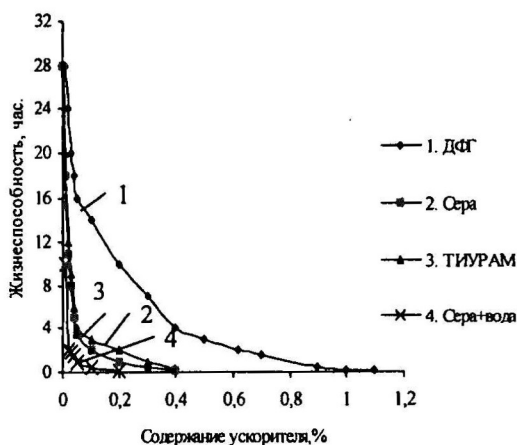


Рис.5. Влияние ускорителей на жизнеспособность композиций на основе ПЭУТ.

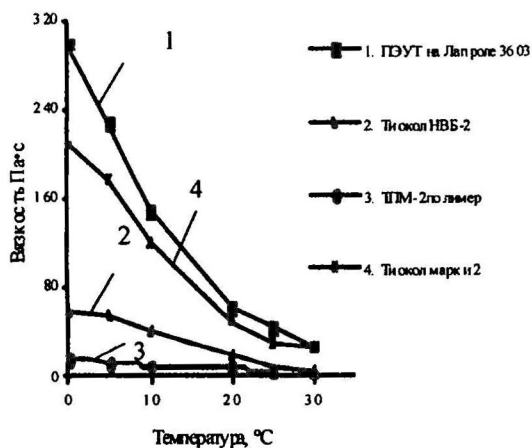


Рис. 6. Зависимость вязкости от температуры ПЭУТ, тиокола НВБ-2, ТПМ-2 полимера, тиокола марки 2.

Основным способом для регулирования скорости отверждения полисульфидных герметиков является применение ускорителей. Мы исследовали возможность целенаправленного регулирования жизнеспособности герметиков на основе ПЭУТ за счет введения в их состав ускорителей различной природы. В качестве ускорителей использовали дифенилгуанидин, тиурам, элементную серу, и смесь элементной серы с водой. Полученные нами результаты представлены на рис. 5.

Сравнительная характеристика свойств олигомеров с концевыми SH-группами и их вулканизатов. В настоящее время существуют тиоколовые герметики различного назначения, производство которых основано на промышленно доступных олигомерах. Введение в промышленность производства нового олигомера – ПЭУТ – требует выявления его положительных и отрицательных сторон по сравнению с известными тиоколовыми олигомерами. Поэтому мы провели сопоставление свойств ПЭУТ со свойствами известных тиоколов, а также сопоставили свойства герметиков на их основе.

Таблица 8. Жизнеспособность (τ) композиций на основе олигомеров с HS-группами, условная прочность (σ), условная прочность (σ_{100}) при относительном удлинении 100 %, условная прочность (σ_{300}) при относительном удлинении 300 %, относительное удлинение в момент разрыва (ϵ), относительная остаточная деформация ($\epsilon_{ост}$) после разрыва и адгезионная прочность (А) к бетону при нагрузке 0,3 МПа вулканизатов

№ п/п	Тип олигомера	τ , час.	σ , МПа	σ_{100} , МПа	σ_{300} , МПа	ϵ , %	$\epsilon_{ост.}$, %	А, мин.
1	Тиокол НВБ-2	4	1,05	0,80	-	140	0	0,2 (адг.)
2	ТПМ-2	18	0,55	0,12	0,40	490	8	1 (адг.)
3	ПЭУТ	2	1,23	0,68	1,15	360	2	Более 10

На рис. 6 приведены зависимости изменения вязкости различных тиоколов в зависимости от температуры.

Данный параметр является одной из важных характеристик, определяющих возможность их применения в тех или иных областях.

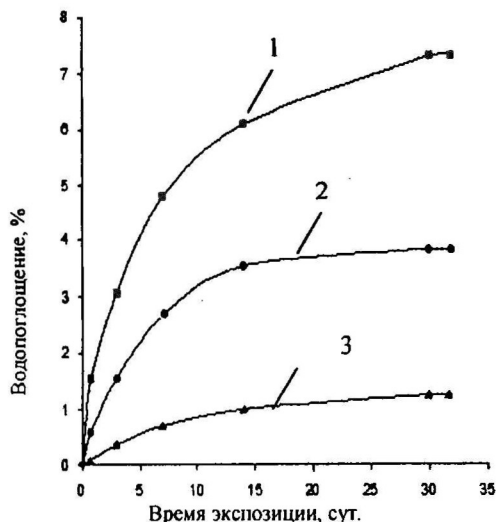


Рис.7. Водопоглощение вулканизатов композиций на основе различных олигомеров с концевыми HS-группами.

1. ТПМ-2
2. ПЭУТ
3. Тиокол марки НВБ-2

Из приведенных данных на рис.6 видно, что ПЭУТ обладает несколько большей вязкостью по сравнению с тиоколовыми олигомерами.

В таблице 8 приведено сопоставление физико-механических показателей вулканизатов, полученных с использованием различных олигомеров.

Данные таблицы свидетельствуют, что вулканизаты на основе ПЭУТ обладают по сравнению с другими самыми высокими физико-механическими показателями. Для них характерна наивысшая адгезия.

На рис. 7 приведены данные по сравнительной характеристике водопоглощения тиоколовых герметиков на различной основе.

По водопоглощению вулканизаты на основе ПЭУТ занимают промежуточное место между вулканизатами на основе тиоколов марок НВБ-2 и ТПМ-2. Устойчивость к 0,5 % водному раствору едкого натра выражается подобными же зависимостями, как это изображено на рис. 7. Герметики на основе ПЭУТ проявили высокую устойчивость к 0,5% водному раствору хлористого водорода.

При оценке эксплуатационных характеристик герметиков строительного назначения особое место занимает параметр газопроницаемости композиций. Проведенные исследования по проницаемости водяного пара при 50⁰С показали, что герметики на основе различных олигомеров с концевыми SH-группами располагаются в ряд: Тиокол марки НВБ-2 > ПЭУТ > ТПМ-2.

Для оценки интервала температур эксплуатации изученных герметиков были сняты их на термомеханические кривые. Температуры текучести в ряду герметиков на основе тиокола НВБ-2, ПЭУТ, ТПМ-2 полимера уменьшается соответственно в ряду: 270°C, 205°C, 180°C. В силу более низкой температуры текучести по сравнению с герметиками на основе тиокола НВБ-2, вулканизаты на основе ПЭУТ имеют более низкий верхний предел эксплуатации. По газопроницаемости, по интервалу температур эксплуатации уступают герметикам на основе тиокола НВБ-2, однако не уступают им по прочностным характеристикам и превосходят по всем показателям герметики на основе ТПМ-2 полимера.

ВЫВОДЫ

1. Разработан одnoreакторный малоотходный метод синтеза нового типа олигомеров с концевыми сульфогидрильными группами – полиэфируретантиолов. Их получение основано на использовании промышленно доступных соединений – простых и сложных линейных и разветвленных олигоэфиров.

2. Определены условия (температура, продолжительность взаимодействия, соотношения NCO:ОН - групп, наличие и природа катализаторов, природа ингибиторов окисления меркаптогрупп) селективного исчерпывающего взаимодействия 2-меркаптоэтанола с форполимерами по гидроксильной группе. Оптимальным является проведение реакции при 100°C в течении 3 часов при соотношении NCO:ОН – групп, равным 1:1, в отсутствие катализаторов и при применении в качестве ингибитора окисления орто-фосфорной кислоты.

3. Разработаны рецептуры композиций для получения герметиков на основе полиэфируретантиолов. Определено влияние природы агентов вулканизации (диоксид марганца, бихромат натрия, оксид цинка), их дисперсности, природы наполнителей, олигоэфира, используемого в синтезах (простые и сложные линейные и разветвленные олигоэфиры), тиксотропных добавок, пластификаторов, адгезионных добавок, стабилизаторов, ускорителей вулканизации на свойства герметиков на основе полиэфируретантиолов.

4. Наилучшие свойства герметиков достигаются при использовании в качестве сырья простого олигоэфира «Лапрола-3603», диоксида марганца как агента вулканизации, аэросила марки А-200, воды или этиленгликоля как тиксотропных добавок, смеси хлорпарафина с дибутилфталатом как пластификатора, адгезионной добавки [3-(2,3-эпоксипропоксипропил)триметоксисилана, стеариновой кислоты как стабилизатора, дифенилгуанидина как ускорителя вулканизации.

5. Герметики на основе полиэфируретантиолов по прочностным и адгезионным свойствам превосходят существующие тиоколовые герметики, но уступают им по набуханию в агрессивных средах и по газопроницаемости. Основной сферой использования герметиков на основе полиэфируретантиолов может являться строительство.

Основное содержание диссертационной работы отражено в следующих публикациях, в изданиях рекомендованных ВАК РФ для размещения материалов кандидатской диссертации:

1. Куркин А.И. Влияние соотношения уретанообразующих олигомеров на свойства двухкомпонентных полиуретановых составов / Куркин А.И., Куликов А.В., Яковенко Д.Ф., Палютин Ф.М. // Вестник Казанского технологического университета.-2006.-№ 2. -С.148-150.

2. Куркин А.И. Влияние природы и концентрации катализатора на свойства двухкомпонентных полиуретановых составов / Куркин А.И., Куликов А.В., Яковенко Д.Ф., Палютин Ф.М.// Вестник Казанского технологического университета.-2006.-№ 2.-С.151-153.

3. Куркин А.И. Повышение адгезионной прочности полиуретановых герметиков для производства стеклопакетов / Куркин А.И., Куликов А.В., Яковенко Д.Ф., Палютин Ф.М. // Вестник Казанского технологического университета.-2006.-№ 2.-С.154-157

4. Куркин А.И. Изучение вязкостных характеристик паст уретановых герметиков / Куркин А.И., Куликов А.В., Яковенко Д.Ф., Палютин Ф.М. // Вестник Казанского технологического университета.-2006.-№ 2.-С. 158-159.

5. Куркин А.И. Полиэфируретантиолы – влияние природы исходного полиэфира на основные свойства / Куркин А.И., Куликов А.В., Самуилов Я.Д.//Строительные материалы.- 2008.-№ 6.- С. 20-21.

6. Куркин А.И. Влияние природы олигомеров с концевыми SH-группами на свойства герметиков на их основе / Куркин А.И., Куликов А.В., Валеев Р.Р., Самуилов Я.Д. // Каучук и резина.- 2008.- № 2.- С. 28-30.

7. Куликов А.В. Влияние природы отверждающих агентов на свойства композиций полиэфируретантиолов / Куликов А.В., Куркин А.И., Самуилов Я.Д. // Ж. прикл. химии.- 2008.- Т. 81.- № 11.- С. 1861-1865.

Соискатель



А.В. Куликов

Заказ № 271

Тираж

80 экз.