

0 7 2 3 4 2 5 - 1

На правах рукописи

КУРКИН АЛЕКСЕЙ ИГОРЕВИЧ

**ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ГЕРМЕТИКОВ НА ОСНОВЕ
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИСУЛЬФИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ**

05.17.06 – технология и переработка полимеров и композитов

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Казань – 2001

Работа выполнена в НИИ полимеров и спецкаучуков КГТУ, г. Казань.

Научный руководитель:

Кандидат технических наук
Ю.Н. Хакимуллин

Официальные оппоненты:

Доктор технических наук,
профессор Л.А. Аверко - Антонович

Кандидат технических наук
Т.А. Мангушева

Ведущая организация:

АООТ «НИИ Эластомерных
материалов и изделий», г. Москва

Защита состоится «10» октября 2001 года в 11³⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.080.01 в Казанском государственном технологическом университете по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, 68, зал заседаний Учёного совета.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке КГТУ.

Автореферат разослан «5» сентября 2001 г.

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА
КФУ



0000975573

Учёный секретарь
диссертационного совета,
кандидат технических наук

Н.А. Охотина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Герметизирующие материалы получили широкое распространение и используются практически во всех отраслях промышленности. Среди отверждающихся герметиков устойчивым и всё возрастающим спросом пользуются составы на основе полисульфидных олигомеров, в первую очередь, жидких тиоколов и тиолсодержащих полиэфиров. Это связано с их свойствами – высокой стойкостью к климатическим воздействиям (ультрафиолету, озону, воде), в случае жидких тиоколов – уникальной маслобензостойкостью и возможностью обеспечивать надежную герметизацию и эксплуатацию при воздействии упомянутых агрессивных факторов в условиях значительных знакопеременных деформаций в широком температурном интервале: от -60 до $+100$ °С.

Однако, производство полисульфидных олигомеров, особенно жидкого тиокола, сильно ограничено по экологическим причинам. Следует также отметить, что все серийно выпускаемые герметики создавались во второй половине XX века (60-70 г.г.), в условиях «затратной» экономики СССР, в связи с чем содержание полисульфидного олигомера в некоторых герметиках неоправданно велико, что значительно повышает их стоимость.

Несмотря на то, что в последние 30 лет как в России (прежде всего, под руководством проф. Л.А. Аверко-Антонович), так и за рубежом (Т.С.П. Ли (компания «Morton International Inc.», США), И. Младенов (Болгария) и др.), проведено большое количество исследований по введению широкодоступных реакционноспособных мономеров и олигомеров в полисульфидный олигомер как на стадии синтеза, так и на стадии получения герметиков, в настоящее время работы в этом направлении представляют как научный, так и практический интерес.

Другим путем увеличения объема выпуска герметиков при сохранении производства полисульфидных олигомеров на прежнем уровне, интенсивно развиваемым в России, прежде всего работами, проводимыми АООТ «НИИЭМИ» (г. Москва), НИИ «Спецкаучук» КГТУ (г. Казань), ГУП «НИИСК» (г. Санкт-Петербург), представляются исследования по научно обоснованному сбалансированному сокращению в герметике содержания полисульфидного олигомера за счет увеличения доли наполнителей и пластификаторов.

Поскольку тиоколовые составы все шире входят в практику строительной индустрии, где требуются большие объемы материалов, работы в этих направлениях, несомненно, являются актуальными.

Цель работы заключается в изучении процессов отверждения, структуры образующейся сетки и свойств высоконаполненных герметиков на основе полисульфидных олигомеров, модифицированных реакционно- и нереакционноспособными олигомерами в зависимости от природы исходных компонентов, разработке конкретных составов.

Научная новизна. Определен параметр растворимости сополимерного с эпоксидной диановой смолой тиокола. Установлено участие эпоксидной смолы в образовании дополнительных разветвлений в процессе синтеза тиокола. Показано, что введение эпоксидной смолы на стадии синтеза приводит к получению герметиков, обладающих повышенной адгезией и не имеющих недостатков, связанных с введением эпоксидной смолы в виде механической смеси с тиоколом. Исследовано поведение герметиков на основе сополимерного с эпоксидной смолой тиокола в условиях различных видов старения и показано, что они сохраняют более высокий уровень свойств по сравнению с аналогичными промышленными.

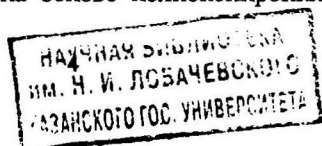
Проведены систематические исследования кинетики отверждения и свойств тиоуретановых герметиков на основе различных полисульфидных олигомеров и форполимеров с концевыми изоцианатными группами на основе простых олигоэфиров. Установлено существенное влияние совместимости олигомеров на строение и свойства тиоуретановых герметиков. Показано, что тиолсодержащий полиэфир способен по имеющимся гидроксильным группам с высокой скоростью реагировать с изоцианатами без катализатора с образованием уретановых и аллофанатных связей. Оценено влияние природы и количества наполнителей на кинетику отверждения и свойства тиоуретановых герметиков. Впервые установлено, что наполнители проявляют наибольший усиливающий эффект в тиоуретановых герметиках на основе олигооксипропиленгликолей.

Установлено влияние нефтяного битума на кинетику отверждения и свойства тиоколовых герметиков в зависимости от типа отверждающего агента. Показано, что введение битума до 25 мас.ч. приводит к улучшению адгезионных и деформативных свойств тиоколового герметика.

Исследована кинетика отверждения и свойства тиоколовых герметиков, содержащих комбинацию разных по природе наполнителей. Установлена возможность увеличения наполнения тиоколовых герметиков с сохранением высокого уровня физико-механических свойств.

Практическая значимость. Разработаны герметики на основе сополимера тиокола с эпоксидной диановой смолой, которые можно рекомендовать взамен промышленных У-30МЭС-5, УТ-32, АМ-05.

Разработаны высоконаполненные тиоуретановые герметики на основе полисульфидного олигомера и уретанового форполимера с концевыми изоцианатными группами на основе полиоксипропиленполиола (лапрола),



обладающие повышенными физико-механическими и адгезионными свойствами, которые можно рекомендовать к использованию в машиностроении и строительстве взамен традиционных тиоколовых герметиков.

Разработаны тиоколовые герметики, наполненные битумом или комбинацией различных по природе наполнителей, которые можно использовать в строительстве, а также для герметизации аэродромных стыков

Структура диссертации. Работа состоит из введения, трёх глав, выводов и списка литературы. Работа содержит 155 страниц машинописного текста, 25 таблиц и 37 рисунков. Список литературы включает 188 наименований.

Апробация работы. Основные результаты работы были доложены на 16-ом Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Санкт-Петербург, 1998), на Международной конференции по свойствам полимерных материалов (Дентон, США, 1999), на Российской научно-практической конференции резинщиков (Москва, VI-1999, VII-2000, VIII-2001), на Международной конференции «Химия и экология композиционных материалов на основе битумных эмульсий и модифицированных битумов» (Минск, 1999), на Втором Всероссийском Каргинском Симпозиуме (Черноголовка, 2000), на Седьмой Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем» (Яльчик, 2000), на Седьмой Международной конференции по химии и физико-химии олигомеров «Олигомеры-2000» (Пермь, 2000).

Материалы диссертации опубликованы в 12 работах, в том числе в 4 статьях.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Свойства сополимеров тиокола с эпоксидной смолой и герметиков на их основе.

Известно, что герметики на основе жидкого тиокола без использования специальных добавок обладают неудовлетворительной адгезией. Наиболее распространенными модифицирующими добавками, улучшающими адгезию тиоколовых герметиков к различным субстратам, являются эпоксидные диановые смолы. Однако, удовлетворительная и стабильная адгезия таких составов наблюдается только при их отверждении с прогревом. Введение эпоксидной смолы приводит к ингибированию процесса отверждения тиоколового герметика диоксидом марганца и, как следствие, появлению в нем неотвержденных олигомеров, проявляющих роль пластификаторов и ухудшающих прочность.

Более предпочтительным является введение эпоксидной смолы в жидкий тиокол на стадии синтеза. Герметики на основе такого

сополимерного тиокола обладают высокими прочностными свойствами и адгезией к различным субстратам без дополнительного прогрева.

Введение в состав основной цепи олигомера жёстких фрагментов эпоксидной диановой смолы повышает интенсивность межмолекулярных взаимодействий, что приводит к тому, что при одинаковом содержании концевых SH-групп в сравнении с промышленными сополимерный тиокол имеет более высокую вязкость. Экспериментально установленный параметр растворимости сополимерного тиокола составил $(18,45 \pm 0,1)$ $(\text{МДж}/\text{м}^3)^{0,5}$ (рис.1), в то время как для промышленного тиокола он ниже и составляет $18,0(\text{МДж}/\text{м}^3)^{0,5}$.

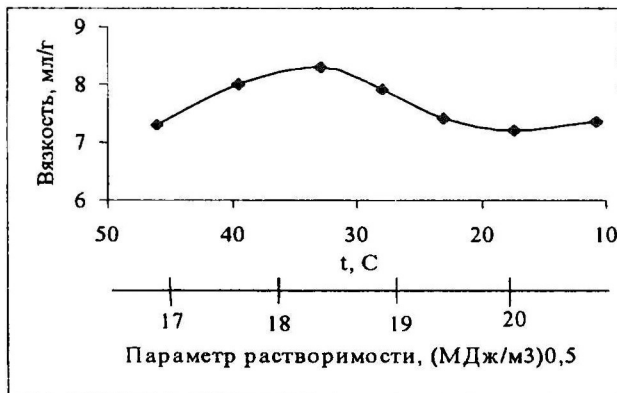
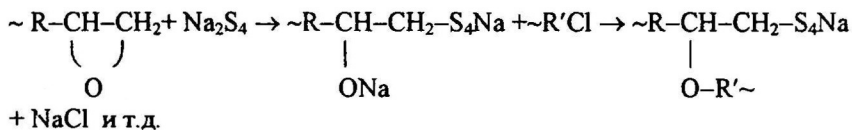


Рисунок 1. Зависимость характеристической вязкости раствора сополимерного тиокола в бензоле от температуры и параметра растворимости.

Изучение свойств герметиков на основе сополимерного тиокола показало, что при введении 1,2,3-трихлорпропана (ТХП) в качестве разветвляющего агента в тех же количествах, что и в промышленном тиоколе (2% мол.), герметики, обладая высокими прочностными свойствами, имеют пониженное относительное удлинение, что связано с участием эпоксидной смолы на стадии синтеза тиокола в реакциях разветвления по схеме:



Опытным путем было установлено оптимальное содержание ТХП для сополимерного тиокола, которое составило 0,5 % мол.

Осуществлялась оценка эффективной и химической плотности поперечных связей (ν). Результаты приведены в таблице 1.

Как видно из таблицы, при увеличении в составе промышленных герметиков эпоксидной смолы резко уменьшается доля химических связей. Теоретическая плотность химических связей вулканизатов при содержании в тиоколе 2% мол. ТХП составляет $2,3 \cdot 10^{-4}$ моль/см³. Однако, экспериментально определенная $\nu_{\text{хим}}$ существенно ниже теоретической, что объясняется ранее указанными причинами.

Таблица 1. Влияние состава на плотность поперечных связей (ν) герметиков.

Марка герметика	ТХП, % мол.	$\nu \cdot 10^{-4}$ моль/см ³		
		Эфф.	Химич.	Физич.
У30-МЭС-5 пром.	2,0	1,34	0,57	0,77
У30-МЭС-10 пром.	2,0	0,40	0,08	0,32
У30-МЭС-13 сопол.	0,5	3,36	0,73	2,63
АМ-05 пром.	2,0	0,71	0,38	0,33
АМ-05 сопол.	0,5	1,54	0,6	0,94

Теоретическая плотность химических связей для герметика с 0,5% мол. ТХП с учетом содержания в сополимере эпоксидной смолы составляет $0,68 \cdot 10^{-4}$ моль/см³. Как видно из таблицы 1, плотность химических связей для герметика на основе сополимерного тиокола существенно выше теоретической. Это можно объяснить появлением дополнительных разветвлений в процессе синтеза тиокола.

Следует также отметить значительное увеличение доли физических связей в герметиках на основе сополимерного тиокола, что объясняется включением в основную цепь олигомера полярных фрагментов эпоксидной смолы, принимающих активное участие в межмолекулярных взаимодействиях.

В целом, составы на основе сополимерного тиокола обладают существенно более высокими показателями $\nu_{\text{хим}}$ и $\nu_{\text{физ}}$ по сравнению с составами, в которых эпоксидная смола присутствует в виде адгезионной добавки, независимо от типа наполнителей.

Проводился сравнительный анализ свойств герметиков на основе сополимерного с эпоксидной диановой смолой тиокола в сравнении с промышленными герметиками, содержащими эпоксидную смолу в тех же количествах. Рассматривались составы, наполненные различными наполнителями.

Скорость достижения полного отверждения герметиков, оцененная по нарастанию твердости по Шору А, выше в случае сополимерного тиокола,

и достигает максимальной твердости для таких герметиков уже на 4-е сутки отверждения, в то время как для промышленных - только на 7-е сутки, что подтверждает невысокую эффективность отверждения тиоколовых герметиков диоксидом марганца в присутствии эпоксидной смолы.

Изучалось старение герметиков на воздухе, в воде и в растворителях при повышенных температурах. Как видно из рис.2, такому старению в меньшей степени подвержены герметики на основе сополимерного тиокола. Герметики на основе сополимерного тиокола значительно меньше (в 2,5-4,0 раз) набухают в воде и в толуоле (в 1,5 раза).

Герметизирующие пасты на основе сополимерного тиокола обладают повышенной стабильностью при хранении. Прогнозируемый гарантийный срок хранения до использования таких паст составляет 12 месяцев, в то время как для промышленных герметиков - 3 месяца, что связано со значительным нарастанием вязкости в связи с неконтролируемым взаимодействием жидкого тиокола со смолой.

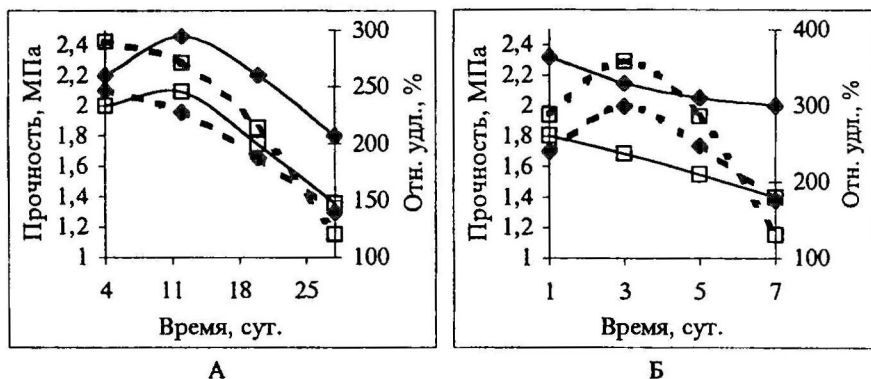


Рисунок 2. Изменение условной прочности в момент разрыва (—) и относительного удлинения в момент разрыва (---) при старении на воздухе (А) и в растворителях (Б) при 125 °С герметиков У-30МЭС-10 на основе сополимерного (♦) и промышленного (□) тиоколов.

Состав, отверждение и свойства тиоуретановых герметиков.

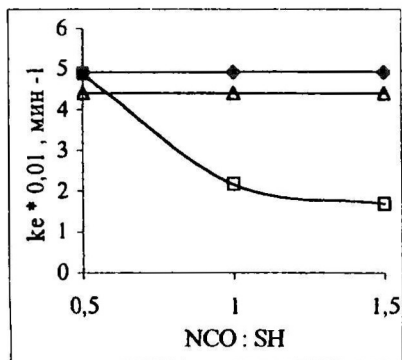
Одним из наиболее эффективных способов улучшения свойств герметиков на основе ПСО и расширения объема выпуска является использование для модификации и отверждения таких крупнотоннажных олигомеров, как уретановые – в виде форполимеров с концевыми изоцианатными группами. В настоящее время широкое распространение находят уретановые форполимеры с концевыми NCO-группами на основе лапролов (СКУ-ППЛ-5003), чему способствует широкая сырьевая база и невысокая стоимость таких полиэфиров. В настоящее время эти

форполимеры производятся в крупных масштабах и широко используются в строительстве. Представляло интерес разработать тиоуретановые композиции, обладающие высокими деформационно-прочностными свойствами, адгезией и водостойкостью на основе этих форполимеров. В качестве полисульфидных олигомеров применялись жидкий тиокол и тиолсодержащий полиэфир с концевыми SH-группами (ТПМ-2 полимер).

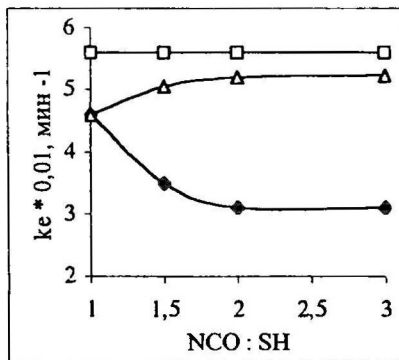
Большое влияние на кинетику отверждения и свойства тиоуретановых герметиков оказывает соотношение олигомеров (NCO- и SH-групп (в случае ТПМ-2 полимера и OH-групп)). Было установлено, что при недостатке NCO-групп избыток тиокола выступает как пластификатор и снижает степень отверждения герметика. Избыток изоцианата также выступает как пластификатор, и поэтому наибольшая глубина отверждения на начальном этапе, как установлено методом ЯМР, наблюдается при эквимолярном соотношении функциональных групп. Более высокая конечная прочность достигается для систем с избытком NCO-групп. Это связано с участием NCO-групп в процессе структурирования, т.е. образовании поперечных тиоаллофанатных, а для систем на основе ТПМ-2 полимера и аллофанатных связей. Если хотя бы один из исходных олигомеров имеет функциональность 3 и более, то скорость структурирования равна скорости тиоуретанообразования, т.к. в этом случае структурирование является первичной реакцией. В противном случае образование поперечных связей протекает за счет вторичных реакций, которые являются более медленными по сравнению с реакцией тиоуретанообразования. Кинетика отверждения составов на основе ТПМ-2 полимера имеет как сходства, так и отличия от составов на основе тиокола. Так как отверждение осуществлялось в присутствии аминного катализатора, первичной во всех изучаемых системах является реакция тиоуретанообразования (т.е. между SH- и NCO-группами), однако, наличие в ТПМ-2 полимере наряду с SH-группами гидроксильных групп, по-видимому, приводит к их взаимной активации, что объясняет более высокую реакционную способность таких составов, благодаря чему они быстрее достигают полного отверждения по сравнению с составами на основе тиокола.

Полученные кинетические зависимости подтверждаются изменением физико-механических свойств герметиков во времени.

На процесс отверждения и свойства тиоуретановых герметиков существенное влияние оказывает совместимость исходных олигомеров (рис.3) – скорость отверждения составов на основе хорошо совместимых олигомеров (Тиокол + Уретановый форполимер на основе полифурита (СКУ-ПФЛ-100); ТПМ-2 полимер + СКУ-ППЛ-5003) не зависит от их соотношения, плохо совместимых (Тиокол и СКУ-ППЛ-5003; ТПМ-2 полимер и СКУ-ПФЛ-100) – уменьшается по мере увеличения доли изоцианата.



А



Б

Рисунок 3. Зависимость константы скорости отверждения тиоуретановых герметиков от соотношения NCO : SH (А – на основе тиокола; Б – на основе ТПМ-2 полимера): ◆ - на основе КУ-ПФЛ-100; □ - на основе КУ-ППЛ-5003; Δ- на основе полиизоцианата (ПИЦ).

Герметики, полученные на основе хорошо совместимых олигомеров обладают гомогенной структурой, о чем можно судить по более высоким показателям плотностей поперечных связей, степени отверждения (T_2 конечн по данным ЯМР) и меньшей степени набухания в растворителях ($Q_{вод}$ – в воде; $Q_{тол}$ – в толуоле) (табл. 2). Как видно из данных по жизнеспособности (τ) и константе скорости отверждения (k_c), скорость отверждения тиоуретановых составов на основе ТПМ-2 полимера выше, чем составов на основе жидкого тиокола, что объясняется наличием в ТПМ-2 полимере гидроксильных групп, которые способны реагировать с NCO-группами. Наибольшую скорость реакции отверждения систем ТПМ-2 полимер и КУ-ППЛ можно объяснить локальной концентрацией (ассоциацией) полярных функциональных групп олигомеров, обладающих неполярной основной цепью.

Водопоглощение составов на основе ТПМ-2 полимера несколько больше, чем систем на основе тиокола. Это связано с большей гидрофильностью основной цепи ТПМ-2 полимера по сравнению с тиоколом.

Минимальными значениями водопоглощения и набухания в растворителях обладают составы с эквимольным соотношением исходных олигомеров. Наличие в отвержденном герметике непрореагировавшего тиокола (при недостатке NCO) делает герметик менее устойчивым к воде и растворителям. В случае избытка NCO-групп происходит их взаимодействие с влагой воздуха с выделением углекислого газа и появлением дефектов в структуре, что сказывается на увеличении степени

набухания герметиков в воде и толуоле по сравнению с составами с эквимольным соотношением NCO : SH.

Таблица 2. Сравнительная характеристика тиоуретановых герметиков на основе различных компонентов при эквимольных соотношениях функциональных групп (30 мас.ч. тех. углерода П-803; 0,04 мас.ч. катализатора)

Система	τ , час	σ усл., МПа	ϵ отн., %	Q вод, %	Q тол, %	ke *0,01, мин-1	T ₂ конч, мс	v эфф. *10 ⁺⁴ моль/см ³
Тиокол+ПФЛ	2,0	5,0	250	11,4	95	5,2	0,25	3,7
Тиокол+ППЛ	6,0	3,0	170	9,8	146	2,2	0,43	3,5
ТПМ +ПФЛ	2,2	3,7	240	13,4	240	5,8	0,71	3,1
ТПМ +ППЛ	1,5	2,2	110	11,8	60	6,2	0,51	4,6

Исследования влияния содержания катализатора на свойства тиоуретановых герметиков на основе тиокола показали, что увеличение содержания катализатора приводит к увеличению скорости отверждения, в то же время свойства герметиков практически не изменяются. Несущественное влияние катализатора на конечные свойства герметиков подтверждают и данные, полученные методом ЯМР (оценка T₂ конечн.). Исключение составляют такие дозировки катализатора, при которых жизнеспособность либо слишком мала (<10 мин), т.к. в результате высокой скорости реакции полимерная сетка образуется с дефектами; либо слишком велика (>6 часов), т.к. в этом случае происходит взаимодействие NCO-групп с влагой воздуха, что приводит к образованию дефектной структуры отвержденного герметика.

Составы на основе ТПМ-2 полимера отверждаются и в отсутствие катализаторов. Это можно объяснить взаимной активацией меркаптаных и гидроксильных групп ТПМ-2 полимера. Методом ИКС было установлено, что без катализатора в системе {ТПМ-2 полимер + Изоцианатсодержащий компонент} первичной является реакция OH- и NCO-групп. Введение катализатора в смесь ТПМ-2 полимера и изоцианатсодержащего компонента приводит к ускорению процесса отверждения, т.к. кроме реакции уретанообразования, происходит активация реакции тиоуретанообразования.

Важно отметить, что для составов на основе ТПМ-2 полимера даже при отсутствии катализатора имеет место тиоуретанообразование, т.к. образующиеся уретановые группы катализируют этот процесс.

Известно влияние наполнителей на кинетику отверждения и свойства герметиков на основе ПСО. Однако, влияние наполнителей на отверждение тиоуретановых составов является менее изученной областью. Представляло интерес изучить влияние активного (технический углерод) и инертного (природный мел) наполнителей на тиоуретановые составы на основе

различных ПСО и уретановых форполимеров. Характер изменения жизнеспособности (скорости процесса отверждения в начальный период) с ростом содержания наполнителей в зависимости от того, что используется в качестве ПСО, противоположен. Для тиоуретановых герметиков на основе тиокола наблюдается уменьшение жизнеспособности с ростом содержания наполнителей. Это объясняется тем, что с ростом содержания наполнителей увеличивается вязкость среды и адсорбционные процессы, что способствует увеличению времени жизни лабильных связей между SH- и NCO-группами. Тех. углерод сильнее ускоряет процесс отверждения по сравнению с мелом, что связано с его более активной и развитой поверхностью. В случае составов на основе ТПМ-2 полимера наблюдается противоположная зависимость. Это, очевидно, связано с тем, что взаимная активация SH- и OH-групп, ускоряющая процесс отверждения в ненаполненных системах, ингибируется при введении наполнителей.

Установлено, что для составов на основе тиокола оптимальным является количество тех. углерода, равное 30 мас.ч. на 100 мас.ч. олигомеров, что свидетельствует о образовании в этих условиях непрерывной фазы тех. углерода в смеси (табл. 3). Для систем на основе ТПМ-2 полимера оптимальным является 40 мас.ч. тех. углерода. С увеличением содержания наполнителей наблюдается увеличение плотности поперечных связей, прочности, адгезии к бетону, твердости, водостойкости, уменьшается набухаемость в растворителях.

Таблица 3. Влияние количества технического углерода (на 100 мас.ч. олигомеров) на свойства тиоуретановых герметиков (эквивольное соотношение; 0,01 мас.ч. катализатора).

Тех. углерод	$\sigma_{\text{усл.}}$, МПа	$\epsilon_{\text{оти.}}$, %	$A_{\text{бет}}$, МПа	H, ед.	$Q_{\text{вод.}}$, %	$Q_{\text{толь}}$, %	ν эфф. $\cdot 10^{+4}$, моль/см ³	ν хим. $\cdot 10^{+4}$, моль/см ³
Тиокол + СКУ-ППЛ-5003								
0	0,6	100	0,6 ког.	10	15,8	193	1,7	0,4
10	1,6	145	0,8 адг.	25	12,3	171	2,4	0,6
20	2,3	180	1,0 адг.	35	10,6	154	2,9	0,8
30	3,1	220	1,2 адг.	50	9,8	145	3,5	0,9
40	3,3	140	1,0 адг.	60	8,7	140	3,8	1,0
ТПМ-2 полимер + СКУ-ППЛ-5003								
0	0,2	80	0,2 ког.	10	17,2	114	3,2	1,2
20	1,9	130	1,2 адг.	30	14,0	72	4,2	1,9
30	2,7	140	1,5 адг.	40	11,8	60	4,6	2,2
40	3,5	150	1,8 адг.	50	10,4	53	5,0	2,4
60	4,0	110	1,6 адг.	60	9,5	45	5,3	2,6

Считающийся, как правило, неусиливающим, в тиоуретановых герметиках мел проявляет усиливающий эффект, но в меньшей степени по сравнению с тех. углеродом. С ростом содержания мела относительное удлинение уменьшается, а увеличение прочности не столь существенно, как для составов, наполненных тех.углеродом.

На составы с ТПМ-2 полимером наполнители оказывают гораздо больший усиливающий эффект, чем на составы на основе тиокола. Очевидно, это связано с меньшей полярностью ТПМ-2 полимера, что приводит к повышенному влиянию наполнителей на свойства подобных составов (известно, что усиливающий эффект от использования наполнителей увеличивается при уменьшении полярности полимера).

Наполнители оказывают наибольшее влияние на системы, компоненты которых обладают хорошей совместимостью друг с другом.

Модификация тиокола нефтяным битумом.

Важной задачей является снижение доли ПСО в герметиках за счет увеличения содержания дешевых наполнителей и пластификаторов при сохранении требуемого уровня свойств.

Представляет интерес возможность использования доступных и широко распространенных в строительстве материалов, способных проявлять в тиоколовых герметиках свойства пластификаторов. В этом плане безусловный интерес представляют битумы, широко используемые в строительстве при создании композиций гидроизоляционного, кровельного и дорожного назначения.

При анализе процессов отверждения ПСО оксидами и диоксидами металлов необходимо учитывать тот факт, что вещества кислой природы существенно замедляют, а щелочной – ускоряют процессы отверждения. В связи с тем, что битумы получают окислением кислородом воздуха, вполне логично, что они имеют кислый характер. Кроме того, известно, что асфальтены, входящие в состав битума и представляющие собой ароматические полисопряженные соединения, способны в некоторых случаях ингибировать радикальные процессы. При получении тиокол-битумных составов необходимо учитывать оба вышеуказанных факта.

Кинетика отверждения тиоколовых герметиков в присутствии битума изучалась методом спин-спиновой релаксации по изменению T_2 . Характер процесса отверждения зависит от содержания битума и типа отверждающей системы. На начальной стадии отверждения диоксидом марганца увеличение содержания битума приводит к уменьшению скорости отверждения. Исключение составляет композиция с 5 мас.ч. битума, где отверждение протекает быстрее, чем у контрольного состава. Конечное значение T_2 тем ниже, чем больше битума в герметике. Это свидетельствует

о том, что введение битума, замедляя отверждение тиоколового герметика, не сказывается отрицательно на его полноте, а даже наоборот увеличивает её.

В случае использования в качестве отверждающего агента оксида цинка введение битума пропорционально его содержанию ускоряет процессы отверждения. Этот факт можно объяснить тем, что отверждение тиокола оксидом цинка протекает по ионному механизму, в связи с чем асфальтены не являются ингибиторами. Следует также отметить, что потеря жизнеспособности (начало гелеобразования) и достижение полного отверждения при использовании оксида цинка наблюдается существенно раньше, чем для оксида марганца. Данные по жизнеспособности тиоколовых герметиков также свидетельствуют о разном влиянии битума на скорость их отверждения в зависимости от природы вулканизирующего агента. Если при использовании диоксида марганца и бихромата натрия при введении битума до 25 мас.ч. процессы отверждения замедляются в 4-5 раз, то для оксида цинка ускоряются почти в 2 раза.

Свойства модифицированных битумом тиоколовых герметиков приведены в табл.4. Как видно из таблицы, степень влияния битума на свойства герметиков зависит от природы вулканизирующего агента. В том случае, когда используется диоксид марганца или бихромат натрия, показатель прочности проходит через максимум при содержании битума, равном 5 мас.ч. По всей видимости, в небольших количествах битум способствует более активному участию тиокола в реакции отверждения за счет улучшения адсорбционных, а затем и химических взаимодействий с диоксидом марганца. Улучшению адсорбции, возможно, способствует появление в композиции мальтеновой фракции битума, хорошо растворяющейся в тиоколе и повышающей его молекулярную подвижность. Следует отметить, что участие битума в образовании химических связей с тиоколом маловероятно, учитывая условия протекания реакции (20 °С) и активность имеющихся в битуме двойных связей. Наблюдаемое при введении 5 мас.ч. битума ускорение отверждения можно связать с наличием в битуме гетероатомов, способных катализировать процессы окисления SH-групп тиокола (азот, ванадий, никель и др.), а также серы, которой особенно много в битумах, полученных из нефтей месторождений Татарстана. При дальнейшем увеличении содержания битум начинает вести себя как типичный пластификатор, что приводит к уменьшению прочности, увеличению относительного удлинения и некоторому снижению $v_{хим}$ герметиков, независимо от природы вулканизирующего агента.

Увеличение в композиции битума (более 15-20 мас.ч.) приводит к постепенному повышению $v_{физ}$. По всей видимости, это связано с образованием в герметике непрерывной фазы битума, в которой частицы асфальтенов способны участвовать в образовании физических

взаимодействий как друг с другом, так и с тиоколом, и с тех. углеродом. Это вполне вероятно, т.к. известно, что асфальтены в битумах выполняют роль усиливающего наполнителя, образуя между собой за счет физических взаимодействий коагуляционную сетку, оказывающую влияние на весь комплекс свойств.

Введение битума приводит к улучшению водостойкости, существенному увеличению адгезии герметиков к бетону, независимо от природы вулканизирующего агента (табл. 4). При содержании битума 25 мас.ч. и более характер отрыва герметика от бетона изменяется с адгезионного на когезионный, что объясняется наблюдаемым уменьшением прочности герметиков.

Таблица 4. Основные физико – механические характеристики тиоколбитумных композиций (тех. углерод – 30 мас.ч. на 100 мас.ч. тиокола) с различным содержанием битума и различными отвердителями.

Отвержд. система	Битум, мас.ч.	σ усл., МПа	ϵ отн., %	A бет., МПа	τ , час.
10 мас.ч. MnO ₂ , 1 мас.ч.ДФГ	0	2,3	100	1,0 адг.	1
	5	2,4	120	1,4 адг.	0,8
	10	1,7	140	1,8 адг.	2
	25	1,4	200	1,4 ког.	4
	50	0,7	120	0,8 ког.	7
5 мас.ч. Na ₂ Cr ₂ O ₇ , 1 мас.ч.ДФГ	0	2,1	50	0,8 адг.	0,5
	5	2,2	60	1,3 адг.	0,4
	10	2,0	80	1,5 адг.	1,5
	25	1,5	100	1,4 ког.	2,5
	50	0,8	40	0,8 ког.	4
10 мас.ч. ZnO, 1 мас.ч.ДФГ	0	2,8	130	1,0 адг.	50
	5	2,5	140	1,2 адг.	45
	10	2,2	150	1,4 адг.	40
	25	1,8	170	1,4 адг.	30
	50	1,0	60	1,1 ког.	16

Отверждение и свойства тиоколовых герметиков с использованием смесей наполнителей.

На рынке герметизирующих материалов в последнее время возникает необходимость в составах с повышенными физико-механическими характеристиками и относительной дешевизной, которые смогут найти применение в строительстве (например, в качестве заливочной кровли), герметизации аэродромных стыков и др. Такие составы можно получить, наполняя ПСО усиливающим (для улучшения физико-механических свойств) и неусиливающим (для удешевления) наполнителями

одновременно. В связи с этим представлялось интересным оценить свойства тиоколовых герметиков, содержащих тех. углерод и природный мел.

На рис. 4 показано изменение вязкости тиоколовых составов, содержащих мел, от количества вводимого тех. углерода. Видно, что при небольших количествах тех. углерода (до соотношения Мел : Тех. углерод = 1 : 0,2) не наблюдается увеличения вязкости. Известно, что при определенном соотношении наполнителей одной природы, но разной дисперсности, возможно снижение вязкости составов. В нашем же случае, при сочетании наполнителей разной природы, это не наблюдается и эффект «свободного объема» позволяет лишь удерживать вязкость на прежнем уровне при введении в смесь высокодисперсного наполнителя. По-видимому, это связано с тем, что, в случае использования наполнителей одной природы эффект «свободного объема» проявляется сильнее (образуется более плотная упаковка частиц), в результате чего высвобождается большее количество связующего и вязкость смеси снижается сильнее.

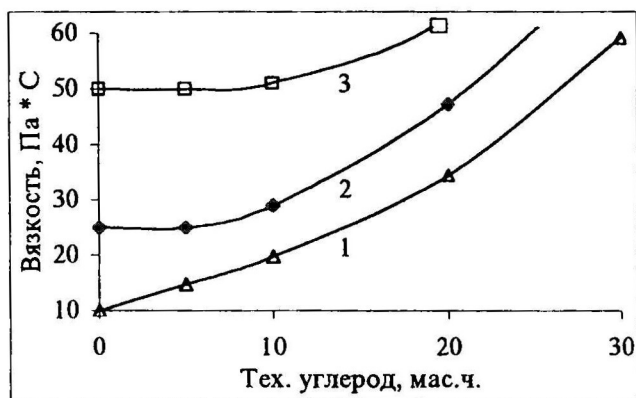


Рис. 4. Зависимость динамической вязкости тиоколовых герметиков (1 – 0 мас.ч. мела; 2 – 40 мас.ч. мела; 3 – 80 мас.ч. мела) от содержания тех. углерода. Температура 20 °С; скорость сдвига 200 с⁻¹.

На рис. 5 представлены результаты изменения прочности в момент разрыва тиоколовых герметиков с комбинированным наполнением. Видно, что для составов, содержащих до 20 мас.ч. тех. углерода, введение мела несколько увеличивает значение условной прочности, что, в первую очередь, объясняется недостатком тех. углерода, и в этом случае возможно проявление мелом усиливающих свойств. Для составов, в которых тех. углерод присутствует в количестве 20 мас.ч. и более, наличие мела приводит к снижению прочности с последующей стабилизацией. Этот факт

можно объяснить тем, что при таких количествах тех. углерода в полимере происходит формирование цепочечных структур, а мел, как инертный наполнитель, способен ухудшать условия их формирования, и, как следствие, ослаблять.

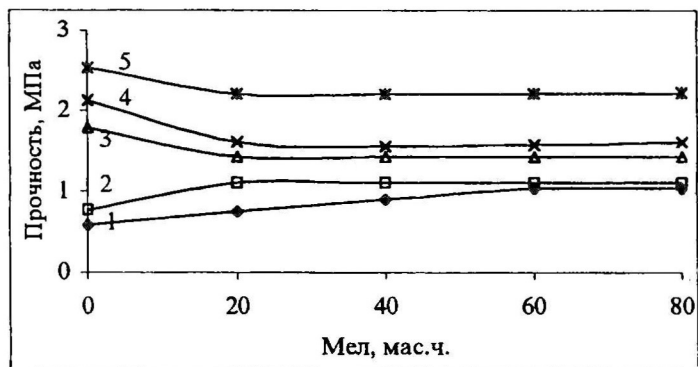


Рис. 5. Зависимость прочности в момент разрыва тиokolовых герметиков (1 – 0 мас.ч. тех. углерода; 2 – 5 мас.ч. тех. углерода; 3 – 20 мас.ч. тех. углерода; 4 – 30 мас.ч. тех. углерода; 5 – 40 мас.ч. тех. углерода) от содержания мела.

Характер изменения относительного удлинения тиokolовых герметиков в зависимости от соотношения мела и тех. углерода подтверждают теорию «свободного объема» - при их соотношении 1 : 0,2 наблюдается повышение относительного удлинения, что связано с высвобождением дополнительного количества связующего (рис.6).

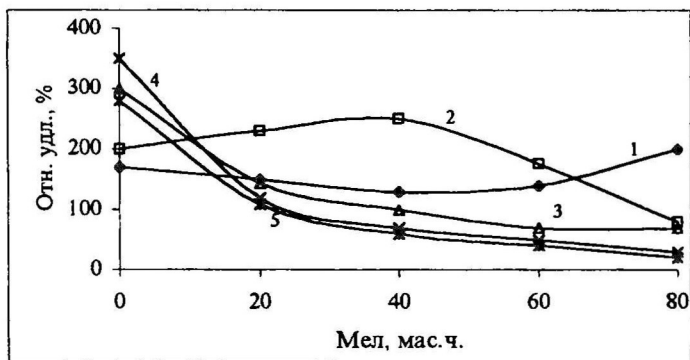


Рис. 6. Зависимость относительного удлинения в момент разрыва тиokolовых герметиков (1 – 0 мас.ч. тех. углерода; 2 – 5 мас.ч. тех. углерода; 3 – 20 мас.ч. тех. углерода; 4 – 30 мас.ч. тех. углерода; 5 – 40 мас.ч. тех. углерода) от содержания мела.

ВЫВОДЫ

1. Определены свойства и параметр растворимости сополимерного с эпоксидной диановой смолой жидкого тиокола. Установлено, что введением в основную цепь эпоксидной смолы оптимальные физико-механические свойства достигаются при содержании разветвляющего агента (1,2,3 – трихлорпропана) в тиоколе, равном 0,5% мол., что связано с участием эпоксидной смолы на стадии синтеза тиокола в реакциях разветвления. Показано, что составы на основе сополимерного тиокола превосходят аналогичные промышленные (в которых эпоксидная смола присутствует в виде механической смеси) по основным физико-механическим показателям и сохраняют более высокий уровень свойств в условиях различных видов старения.

2. Проведены систематические исследования тиоуретановых герметиков на основе полисульфидных олигомеров (жидкого тиокола и тиолсодержащего полиэфира (ТПМ-2 полимер)) и форполимеров с концевыми изоцианатными группами на основе простых олигоэфиров. Установлено существенное влияние совместимости олигомеров на кинетику отверждения и свойства тиоуретановых герметиков.

3. Установлено, что природа и количество наполнителей оказывают существенное влияние на кинетику отверждения и свойства тиоуретановых герметиков. В присутствии наполнителей ускоряются процессы отверждения тиоуретановых герметиков, за исключением составов на основе ТПМ-2 полимера. Показано, что усиливающий эффект при использовании наполнителей главным образом зависит от степени совместимости исходных олигомеров и их полярности. Установлено, что в тиоуретановых герметиках мел проявляет усиливающий эффект.

4. Оценено влияние нефтяного битума на кинетику отверждения и свойства тиоколовых герметиков в зависимости от типа отверждающего агента. Установлено, что битум может проявлять себя как замедлитель или ускоритель отверждения тиокола. Введение битума до 25 мас.ч. приводит к улучшению адгезионных и деформативных свойств тиоколового герметика при некотором снижении прочности.

5. В результате исследований кинетики отверждения и свойств тиоколовых герметиков, содержащих комбинацию разных по природе наполнителей, была подтверждена теория «свободного объема». Показана возможность получать высоконаполненные составы с повышенным комплексом свойств при введении технического углерода не менее 20 мас.ч.

6. В итоге исследований были разработаны герметики, которые можно рекомендовать для использования в строительстве (в качестве материалов для герметизации межпанельных и аэродромных стыков, заливочной кровли) и машиностроении.

Основное содержание диссертационной работы отражено в следующих публикациях:

1. Хакимуллин Ю.Н., Идиятова А.А., Куркин А.И., Валеев Р.Р., Губайдуллин Л.Ю. Пути улучшения адгезионных свойств герметиков на основе полисульфидных олигомеров // Тезисы докл. на 16-м Менделеевском съезде по общей и прикл. химии. Москва. -1998 – Т.2 – с.183.

2. Y.Khaksimullin, A.Kurkin, D.Ioffe, R.Galimzyanov, A.Liakumovich. Sealant compositions on the base of modified fluid thiokol // International Conferences on Polymer Characterization. University of North Texas, Denton, Second Announcement of the 7th POLYCHAR, January 5-8, 1999 / Book of abstracts. - P-41.

3. Куркин А.И., Хакимуллин Ю.Н., Лиакумович А.Г. Влияние состава на свойства тиоуретановых герметиков // Тезисы докл. на 6-ой Российской науч.-практ. конф. резинщиков «Сырьё и материалы для резиновой промышленности. Настоящее и будущее». Москва. -1999. - с. 250.

4. Куркин А.И., Хакимуллин Ю.Н., Лиакумович А.Г. Влияние состава на свойства тиоуретановых герметиков // Каучук и резина. -2000. -№5. -с. 33-36.

5. Куркин А.И., Петров О.В., Хакимуллин Ю.Н., Нефедьев Е.С., Лиакумович А.Г. Изучение кинетики и механизмов отверждения тиоуретановых герметиков // Тезисы докл. на Втором Всеросс. Каргинском симпозиуме. Черноголовка. -2000. -с.88.

6. Сунгатова З.О., Куркин А.И., Хакимуллин Ю.Н., Мурафа А.В., Хозин В.Г. Битумно-тиоколовые композиции кровельного назначения // Тезисы докл. на Международной конф. «Химия и экология композиционных материалов на основе битумных эмульсий и модифицированных битумов». Минск. -1999, - с.97.

7. Хакимуллин Ю.Н., Мурафа А.В., Хозин В.Г., Куркин А.И., Петров О.В., Нефедьев Е.С., Лиакумович А.Г. Отверждение и свойства олигомерно-битумных композиций // Тезисы докл. на Седьмой Международной конф. по химии и физико-химии олигомеров «Олигомеры-2000». Пермь. -2000. -с.294.

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

9. Куркин А.И., Хакимуллин Ю.Н., Петров О.В., Нефедьев Е.С., Лиакумович А.Г. Изучение кинетики и механизмов отверждения тиоуретановых герметиков // Сб. статей VII Всеросс. Конф. «Структура и динамика молекул. систем». Москва. -2000. -С.504-506.

2

10. Куркин А.И., Хакимуллин Ю.Н., Петров О.В., Нефедьев Е.С., Лиакумович А.Г. Модификация тиоколовых герметиков нефтяными битумами // Тезисы докл. на 7-ой Российской науч.-практ. конф. резинщиков «Сырьё и материалы для резиновой промышленности. Настоящее и будущее». Москва. -2000, -С. 291-292.

11. 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.2. -С.301-304.

12. Куркин А.И., Хакимуллин Ю.Н., Губайдуллин Л.Ю., Лиакумович А.Г. Зависимость кинетики отверждения тиоуретановых герметиков от типа и количества наполнителя // Тезисы докл. на 8-ой Российской науч.-практ. конф. резинщиков «Резиновая промышленность. Сырьё, материалы, технология.». Москва. -2001, -С. 347-348.

Соискатель



А.И. Куркин

Заказ № 232

Тираж 80 экз.

Офсетная лаборатория КГТУ

420015, г. Казань, К.Маркса, 68