

На правах рукописи

НИСТРАТОВ АНДРИАН ВИКТОРОВИЧ



РАЗРАБОТКА НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ
ТИОКОЛСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИЦИЙ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ
СВОЙСТВ

Специальность 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Волгоград - 2006

Работа выполнена на кафедрах «Химия и технология переработки эластомеров» и «Физическая, аналитическая химия и физико-химия полимеров» Волгоградского государственного технического университета.

Научный руководитель: член-корреспондент РАН,
доктор химических наук, профессор
Новаков Иван Александрович

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Вольфсон Светослав Исаакович

доктор технических наук, профессор
Шиповский Иван Яковлевич

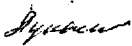
Ведущая организация: Московская государственная академия тонкой химической технологии (МИТХТ).

Защита диссертации состоится « » _____ 2006 г. в _____ часов на заседании диссертационного совета Д. 212.028.01 при Волгоградском государственном техническом университете, по адресу: 400131, г. Волгоград, пр. Ленина, 28.

Отзывы на автореферат отправлять по адресу: 400131, г. Волгоград, пр. Ленина, 28.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ВолгГТУ.

Автореферат разослан « » _____ 2006 года.

Ученый секретарь диссертационного совета  Лукасик В.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Проблема защиты конструкций и сооружений от воздействия агрессивных сред определяет поиск новых материалов, отличающихся технологичностью, высокими химической стойкостью и уровнем адгезии к субстратам, оптимальными технико-экономическими и экологическими показателями.

Для создания защитных покрытий перспективными являются композиции на основе олигомеров, среди которых несомненный интерес представляют жидкие тиоколы. Инвариантность их способов отверждения и модификации обуславливает возможность получения материалов с хорошими эксплуатационными свойствами. Вместе с тем, к существенным недостаткам полисульфидных олигомеров относится низкая адгезионная прочность сцепления с субстратами.

На сегодняшний день накоплен значительный опыт по применению полисульфидных олигомеров (ПСО) в качестве герметизирующих материалов. При этом, практически отсутствуют научно-обоснованные принципы создания антикоррозионных, кровельных и гидроизоляционных покрытий на основе жидких тиоколов. Малоизученным является механизм защитного действия материалов этой природы. Важным фактором, определяющим эксплуатационную надежность покрытия, как защитной системы в целом, является его конструкция; каждый из слоев которой выполняет определенную функцию. Это, в конечном счете, позволяет повысить защитные свойства. Информация по созданию таких покрытий на основе ПСО в литературе отсутствует. Вышеизложенное определяет актуальность разработки и исследования свойств антикоррозионных, кровельных и гидроизоляционных покрытий на основе тиоколсодержащих композиций.

Цель работы. Разработка и исследование свойств новых материалов на основе тиоколсодержащих композиций для создания агрессивностойких покрытий.

Научная новизна. Разработаны научно обоснованные подходы к созданию тиоколсодержащих композиций для агрессивностойких покрытий, заключающиеся в структурной модификации полисульфидных олигомеров, обеспечивающей увеличение густоты пространственной сетки материалов и уровня адгезионного взаимодействия в системе покрытие-субстрат. Реализация такого методологического подхода позволяет регулировать диффузионные процессы, протекающие в материале покрытия при воздействии агрессивных сред, что достигается путем введения в

В постановке задачи и обсуждении результатов принимал участие к.т.н., доцент Ваниев М.А.

рецептурный состав впервые используемых в сочетании с полисульфидными олигомерами компонентов. Установлены закономерности влияния рецептурных факторов на особенности формирования пространственной структуры и свойства материалов.

Впервые проведено комплексное исследование структурных превращений тиоколовых олигомеров под действием фотооблучения. Выявлены особенности формирования покрытий из фотоотверждаемых композиций, содержащих в качестве функциональных добавок жидкие тиоколы.

Практическая значимость. Разработаны и внедрены в производство рецептуры композиций для покрытий антикоррозионного, кровельного и гидроизоляционного назначения.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на: ежегодных научных конференциях ВолгГТУ в 2002-2006 г., VIII международной научно-технической конференции «Наукоемкие химические технологии-2002» (Уфа, 2002), X Юбилейной Российской науч.-практ. конференции (Москва, 2003), IX международной конференции по физикохимии олигомеров (Одесса, 2005), Санкт-Петербургской конференции молодых ученых «Современные проблемы науки о полимерах» (Санкт-Петербург, 2005), II-й Всерос. науч.-практ. конф. «Новые полимерные композиционные материалы» (Нальчик, 2005).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 17 печатных работ, в том числе 5 статей в рецензируемых журналах, 12 тезисов докладов. Получено 3 положительных решения на патент РФ.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и приложения. Выполнена на 203 страницах, содержит 90 рисунков, 42 таблицы, 226 наименований литературных источников.

Благодарности. Автор благодарит доцентов Лукасика В.А., Лукьяничева В.В., Тужикова О.О., Новопольцеву О.М., Духанина Г.П., Анцупова Ю.А. за содействие в проведении экспериментов и обсуждении результатов исследований, а также коллективы кафедр ХТПЭ и ФАХП Волгоградского государственного технического университета.

Автор выражает признательность сотрудникам Казанского государственного технологического университета и особую благодарность профессорам Дебердееву Р.Я., Хакимуллину Ю.Н. и Минкину В.С.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Объекты исследований. Основными объектами исследований являлись жидкие тиоколы марок I, II и НВБ-2. В качестве ускорителей вулканизации олиготиолов использовали дифенилгуанидин (ДФГ), глутаральанилин (АМ-1), N-о-гидроксифенил-м-феноксифенилметанимин (АМ-2), N-п-метилфенил-фенилметанимин (АМ-3), 2-меркаптобенз-

имидазолят цинка (2-МБИ), полиэтиленполиамин (ПЭПА), триэтаноламин (ТЭА). Наполнители, растворители и пластификаторы соответствовали требованиям НТД на данный вид сырья. Для повышения уровня адгезии к субстратам использовались следующие силилированные амины: N,N'- бис (триметилсилил)- N,N'-диметилэтилендиамин (СА-1); 1, 2, 2, 3 – тетраметил - 1, 3-диаза – 2 – силациклопентан (СА-2); 1, 2, 3 – триметил-2-винил-1,3-диаза-2-силациклопентан (СА-3), а также смола ЭД-20 и шпатлевка на ее основе ЭП-0010. Модификаторами являлись: полиэфирные смолы ПН-1и ПН-9119, глицидилметакрилат, 2-феноксипропилакрилат, 1,4-бутандиолдиакрилат и триметилпропантриакрилат.

Методы исследований. В работе использовались следующие методы исследований: вискозиметрические, определения физико-механических показателей, титрометрический, гравиметрический, термомеханического и дифференциально-термического анализа, оптической микроскопии, золь-гель анализа, потенциостатический, микроструктурно-омический, ИК- и хроматомакс-спектроскопии.

1. Исследование влияния рецептурных факторов на технические и технологические свойства материалов на основе тиоколовых олигомеров

Исследование влияние ускорителей (активаторов) на кинетические особенности процесса отверждения, структуру и свойства вулканизатов

От регулярности строения вулканизатов, определяемой природой и содержанием ускорителя, во многом зависит их агрессивность. Материалы, полученные в присутствии широко используемого в композициях на основе ПСО дифенилгуанидина, характеризуются недостаточно регулярной структурой. По этой причине интерес представляло изучение влияния альтернативных ускорителей.

Нами исследован процесс отверждения композиций методом ротационной вискозиметрии. На анаморфозах реокинетических кривых обнаружены два прямолинейных участка, для которых определены константы скорости вулканизации и энергии активации вулканизации. Установлено, что по эффективности активирующего воздействия ускорители располагаются в следующий ряд: ДФГ>ПЭПА>УП-606/2> ТЭА>2-МБИ>АМ-1>АМ-3>АМ-2. Значительная поляризация меркаптогрупп тиокола при использовании дифенилгуанидина обуславливает высокую скорость образования пространственных сшивок, что, по-видимому, затрудняет взаимодействие окислителя с непрореагировавшими функциональными группами олигомера и приводит к снижению глубины их превращения. Присутствие УП-606/2 позволяет осуществлять вулканизацию с наибольшей глубиной превращения.

Нами установлено, что эффективность сшивания материалов в зависимости от типа ускорителя, уменьшается в ряду: УП-606/2 > АМ-1 > АМ-3 > АМ-2 > 2-МБИ-ДФГ > ПЭПА > ТЭА. (рис. 1). При этом, показатели, характеризующие густоту сшивки, с увеличением содержания ускорителей от 0,2 до 0,6 масс.ч. проходят через экстремум, а затем снижаются. Высокая степень сшивания достигается в присутствии ускорителей, на атомах азота которых сосредоточена наибольшая электронная плотность.

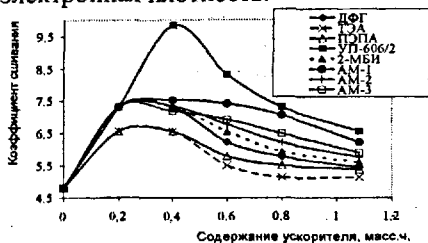


Рис. 1. Влияние природы и содержания ускорителя на коэффициент сшивания вулканизатов.

На рис. 2 (а, б), на примере известной саженаполненной тиоколовой композиции У-30М, показано влияние ускорителей на физико-механические свойства вулканизатов. Наилучшими деформационно-прочностными свойствами обладают материалы, отвержденные при использовании УП-606/2. Применение ТЭА и ПЭПА позволяет получать вулканизаты с повышенным относительным удлинением. Несмотря на более низкие прочностные свойства, материалы с ТЭА и ПЭПА благодаря высокому относительному удлинению могут эффективно использоваться для формирования покрытий в узлах примыканий конструкций, подверженных значительным температурно-деформационным изменениям. Образцы, структурированные в присутствии азометиновых соединений и 2-меркаптобензимидазолята цинка по свойствам существенным образом не отличаются от материалов, содержащих ДФГ.

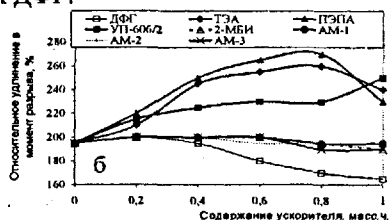
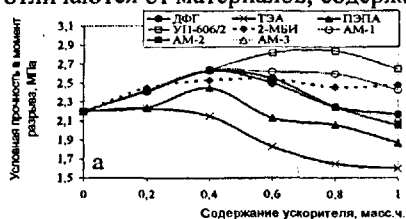


Рис. 2 (а, б). Влияние природы и содержания ускорителей на условную прочность и относительное удлинение в момент разрыва вулканизатов.

При исследовании влияния ускорителей на свойства покрытий в агрессивных средах с помощью емкостно-омического метода установлено, что эффективность защитного действия материалов уменьшается при

использовании следующих соединений в ряду: УП-606/2>АМ-1~АМ-2~АМ-3>ДФГ>ПЭПА>ТЭА (рис.3 (а, б)).

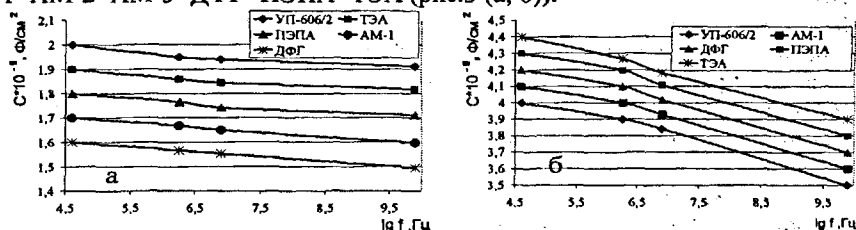


Рис. 3 (а, б). Влияние природы ускорителя на изменение электроемкости покрытия до (а) и после (б) экспозиции в 5%-ной серной кислоте. Толщина покрытия 500 ± 10 мкм.

Таким образом, впервые показана возможность использования глутаральанилина, N-о-гидроксифенил-м-феноксифенилметанимина, N-п-метилфенилфенил-метанимина, 2-меркаптобензимидазолята цинка и ряда других аминов в качестве ускорителей вулканизации тиоколовых олигомеров. Установлено, что наибольшая эффективность сшивания материалов достигается при применении 2,4,6-трис-(диметиламинометил)-фенола и глутаральанилина, а высокое относительное удлинение вулканизатам придают полиэтиленполиамин и триэтаноламин.

Исследование влияния наполнителей на свойства материалов

Для создания агрессивостойких материалов интерес представляют в основном наполненные тиоколовые композиции. По этой причине представлялось необходимым выявить закономерности влияния наполнителей на структуру и свойства вулканизатов.

При изучении влияния наполнителей на реологические свойства композиций, выявлено, что для составов, содержащих технический углерод П-803, белую сажу БС-120 и диоксид титана, отклонение характера течения от ньютоновского наблюдается более явно. Это указывает на наличие значительного адсорбционного взаимодействия между данными наполнителями и связующим.

Установлено, что в зависимости от типа наполнителя скорость отверждения снижается в ряду: П-803>БС-120>оксид цинка>тальк>мел МТД-2 > диоксид титана > А-175 > маршаллит > известь-отсев > каолин. Наибольшей скоростью обладают композиции, содержащие высокодисперсные наполнители и наполнители, рН которых ≥ 7 .

Исследование свойств материалов термомеханическим методом позволило установить, что введение наполнителей приводит к значительному уменьшению деформируемости вулканизатов под действием температуры. В большей степени это характерно для вулканизатов, наполненных техническим углеродом. Это свидетельствует о

высокой эффективности сшивания материалов в присутствии П-803. Интересными представляются различия термомеханических свойств вулканизатов, содержащих близкие по природе каолин, маршаллит и тальк. В данном ряду, наименьшая подверженность деформации в условиях испытаний наблюдается для образцов, наполненных тальком. Это может объясняться дополнительным структурированием под действием входящего в состав данного наполнителя оксида магния.

Дифференциально-термический анализ показал, что на дериватографических кривых имеется экзотермический пик, соответствующий десорбции активных фрагментов матрицы с поверхности наполнителя и началу деструкции поперечных связей сетки вулканизатов (рис.4 (а, б)). Экстремум пика, независимо от природы наполнителя, приходится на область температур 180-200 °С. При этом, площадь и максимальная высота пика в зависимости от используемого наполнителя несколько изменяется. Наблюдаемый эндотермический пик при температурах от 280 до 310 °С, по-видимому, связан с образованием новых дисульфидных связей после предшествующего разрушения связей $-S-S-$ и $-S-Mn-S-$, от которых во многом зависит термостойкость вулканизатов. Дальнейшее увеличение температуры приводит к интенсивному протеканию деструктивных процессов в образцах с последующим коксообразованием.

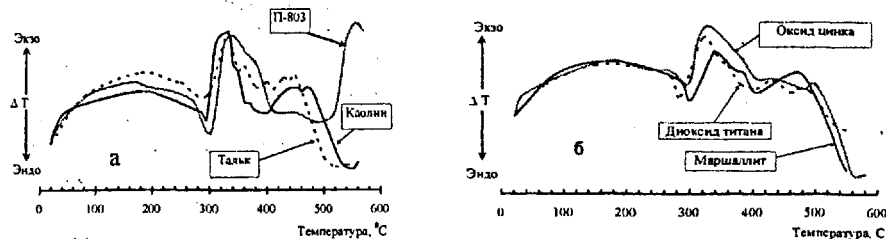


Рис. 4 (а, б). Дериватограммы наполненных вулканизатов (содержание наполнителей 16 об.%)

При анализе термогравиметрических кривых выявлено, что начало заметной потери массы образцов, наблюдается в области температур 280-310 °С и существенно не зависит от природы наполнителя. Содержание коксового остатка для наполненных материалов уньшается в ряду: Тальк ~ Диоксид титана > Оксид цинка > Каолин > Маршаллит > П-803.

Установлено, что по озоностойкости вулканизаты ПСО, наполненные техническим углеродом П-803, значительно превосходят, например, резину УК-13М на основе смеси каучуков. При озонном старении для УК-13М деструктивные процессы происходят в объеме материала, а для тиokolовых вулканизатов на поверхности. Разрушение

последних осуществляется по местам дефектов, образовавшихся при структурировании материала.

При исследовании поведения вулканизатов в различных средах выявлено, что их агрессивностойкость возрастает при использовании следующих наполнителей в ряду:

- в дистиллированной воде: Известь-отсев<Маршаллит<Каолин<Мел<Оксид цинка<Диоксид титана Тальк<А-175<БС-120<П-803;

- в 5%-ной серной кислоте: Известь-отсев<Каолин<Оксид цинка<Мел<Маршаллит<Диоксид титана<Тальк<А-175<БС-120<П-803;

- в 5%-ном гидроксиде натрия: Каолин-Мел-Маршаллит<Тальк<Оксид цинка<Диоксид титана<А-175<П-803<БС-120<Известь-отсев.

Наибольшей кислотостойкостью характеризуются материалы, наполненные П-803, БС-120, диоксидом титана и тальком. При экспозиции в 5%-ном р-ре серной кислоты покрытия на их основе способны сохранять защитные характеристики не менее чем на протяжении 360 суток (рис. 5 (а, б)). Повышение концентрации кислоты до 10% и выше приводит к значительному увеличению диффузии среды, к поверхности субстрата и потере защитных свойств материалов.

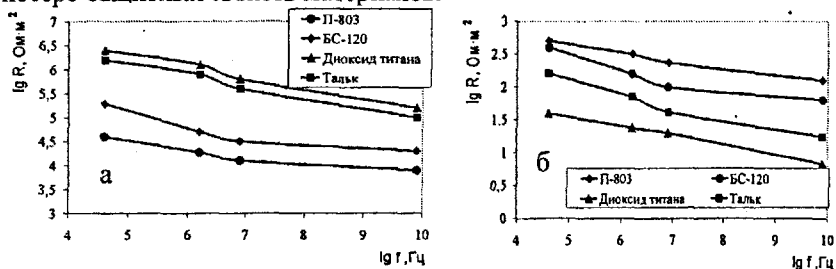


Рис. 5 (а, б). Влияние природы наполнителя на электрическое сопротивление покрытия до (а) и после 360 суток (б) экспозиции в 5% - ной серной кислоте. Толщина покрытия 500 ± 10 мкм.

Таким образом, исследовано влияние наполнителей на реологические свойства и кинетику отверждения композиций. Выявлено, что начало термодеструкции вулканизатов, независимо от природы наполнителя, происходит при $180-200^{\circ}\text{C}$. Оценка озоностойкости показала, что наполненные техническим углеродом образцы, обладают лучшей озоностойкостью по сравнению с резиной УК-13М. Определено влияние природы и содержания наполнителя на диффузионные характеристики вулканизатов в агрессивных средах и установлено, что повышенной агрессивностойкостью обладают материалы, наполненные техническим углеродом П-803, белой сажей БС-120, диоксидом титана и тальком.

Исследование влияния растворителей на особенности формирования структуры и свойства вулканизатов

Формирование покрытий из наполненных композиций вследствие высокой вязкости сопряжено с технологическими трудностями. Регулирование реологических свойств таких композиций достигается путем введения растворителей, разбавителей и пластификаторов.

Наиболее оптимальным с точки зрения совместимости с тиоколовым олигомером и скорости испарения из объема отверждаемой композиции является смесевой растворитель Р-4. Установлено, что с ростом содержания растворителя скорость отверждения заметно снижается, что связано с уменьшением концентрации функциональных групп в единице объема. Для участков анаморфоз реокинетической кривой процесса определены константы скорости вулканизации $K_{\eta 1}$ и $K_{\eta 2}$ (рис. 6 (а, б)).

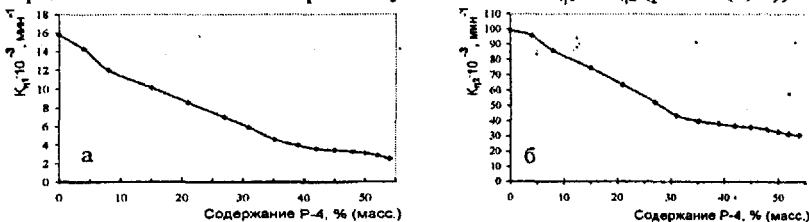


Рис. 6 (а, б). Зависимость $K_{\eta 1}$ и $K_{\eta 2}$ от исходного содержания растворителя Р-4 в композиции герметика У-30М.

Наибольшее изменение константы скорости $K_{\eta 1}$ и $K_{\eta 2}$ происходит при увеличении содержания растворителя до 35 % (масс.). Это может объясняться тем, что при концентрации Р-4 выше 35 % (масс.) влияние эффекта разбавления на скорость отверждения менее значимо, поскольку расстояния между реакционными центрами олигомерных макромолекул, при таких условиях, уже достаточно велики. Время индукционного периода $\tau_{\text{инд}}$, характеризующего начало резкого нарастания вязкости в системе, с увеличением содержания Р-4 возрастает (рис. 7).

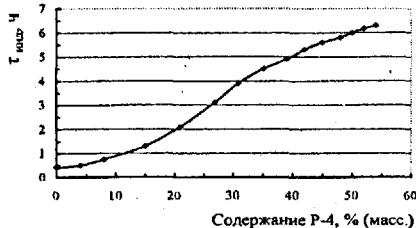


Рис. 7. Влияние содержания растворителя Р-4 в композиции герметика У-30М на время индукционного периода процесса отверждения

Исследование процесса улетучивания растворителя при одновременном структурировании вулканизатов тиоколового герметика

У-30М позволило установить, что при дозировках Р-4 до 40 % (масс.) значительного увеличения констант скорости испарения не происходит. Уменьшение концентрации жидкого тиокола в объеме реакционной массы, после определенного предела, приводит к доминированию скорости испарения растворителя над скоростью формирования сетки. Содержание остаточного растворителя в защитных покрытиях во многом определяет их эксплуатационные свойства. Установлено, что, в общем случае, оптимальным является исходное содержание Р-4 не превышающее 35 % (масс.). При содержании растворителя в композиции свыше указанного предела значительно увеличивается усадка материалов (рис. 8).

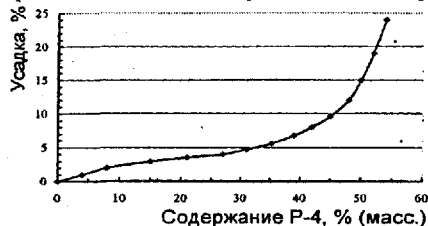


Рис. 8. Влияние исходного содержания растворителя Р-4 в композиции герметика У-30М на усадку вулканизатов.

При изучении влияния растворителя на параметры вулканизационной сетки обнаружена экстремальная зависимость степени сшивания материалов от концентрации растворителя с максимумом, в области содержания Р-4 30-35 % (масс.). Это обусловлено тем, что эффект разбавления, повышающий молекулярную подвижность в системе, способствует более эффективному окислению меркаптогрупп диоксидом марганца и образованию пространственной сетки с максимальным числом поперечных связей. Вместе с тем, при увеличении содержания Р-4 выше указанного предела, снижение коэффициента сшивания связано с образованием дефектной структуры по причине высокой скорости диффузии растворителя из объема материала.

Выявлено, что образцы, исходно содержащие растворитель Р-4 в количестве 30-35 % (масс.) характеризуются наименьшей диффузионной проницаемостью и потерей физико-механических свойств в агрессивных средах.

Таким образом, установлено, что по термодинамическим параметрам и эффективности снижения вязкости наиболее предпочтительным является смесевой растворитель Р-4. Его использование в количестве 30-35 % (масс.) способствует эффективному формированию пространственной сетки вулканизатов. Выявлена зависимость усадки материалов и содержания в них остаточного растворителя от исходной концентрации Р-4. При изучении поведения вулканизатов в агрессивных средах обнаружено, что допустимая концентрация растворителя в композициях не должна превышать 35 % (масс.).

Изучение влияния пластификаторов и разбавителей на реологические свойства и кинетику отверждения наполненных композиций, структуру и свойства вулканизатов

Целью данной части работы являлось исследование эффективности действия ряда пластификаторов, впервые используемых в составе тиоколовых композиций. В качестве таковых применялись пластификаторы на основе смеси диоксановых спиртов и их высококипящих эфиров — ПЛ-105 и флотореагент-оксаль, масло-Нетоксол, ряд хлорпарафинов. Объект сравнения — дибутилфталат (ДБФ).

Установлено, что совместимость пластификаторов с саженеполненной тиоколовой композицией У-30 возрастает в ряду: Нетоксол < ХП-30 < ХП-470 < ХП-52 < ДБФ ~ ПЛ-105 ~ флотореагент.

Реологические исследования показали, что с увеличением содержания пластификатора ослабляется псевдопластичный характер течения и снижается тиксотропность композиций. В меньшей степени это характерно для составов, содержащих ПЛ-105 и флотореагент, что обусловлено наличием ассоциативного взаимодействия между тиоколовым олигомером и пластификаторами. С увеличением содержания последних в композиции энергия активации вязкого течения несколько снижается.

Природа пластификатора оказывает существенное влияние на реокинетику отверждения. Нами показано, что с увеличением содержания пластификатора константы скорости вулканизации уменьшаются. Наибольшей скоростью характеризуются составы, содержащие пластификатор ПЛ-105. В присутствии комплексного пластификатора ПЛ-105 окисление меркаптогрупп происходит более эффективно. Введение флотореагента, напротив, существенно снижает скорость отверждения композиций. Это оказалось неожиданным, поскольку химическая природа ПЛ-105 и флотореагента близка. Использование последнего, по-видимому, приводит к образованию кинетически невыгодных ассоциативных структур между олигомером и пластификатором, что замедляет процесс структурообразования в вулканизате. Являясь высокополярным соединением оксаль способен активизировать тиол-дисульфидные процессы в ПСО, замедляющие полиприсоединение в результате снижения скорости взаимодействия сульфгидрильных групп олигомера и вулканизирующего агента. Показано, что варьированием природы и содержания пластификаторов можно регулировать жизнеспособность композиций от 1 до 5 часов.

Выявлено увеличение густоты сшивки и снижение содержания золь-фракции в вулканизатах, проходящее через экстремум, до определенных концентраций пластификатора. При возрастании количества пластификатора в композиции, выше концентрации соответствующей

экстремуму, плотность сшивки вулканизатов имеет тенденцию к уменьшению. Это может объясняться тем, что, несмотря на повышение подвижности в системе, вызванное пластификацией, расстояние между реакционноспособными центрами достаточно велико. Плотность межузловых цепей макромолекул вулканизатов, пластифицированных флотореагентом и ПЛ-105 сопоставима (табл. 1).

Таблица 1. Влияние природы и содержания пластификатора на плотность эффективных цепей

Пластификатор	Плотность эффективных цепей $\nu \cdot 10^4$, моль/см ³								
	Содержание пластификатора, масс.ч								
	0	2,5	5	7,5	10	20	30	40	50
ДФФ	2,31	2,89	4,65	5,83	2,10	2,01	1,80	1,68	1,58
Флотореагент	2,31	2,93	4,77	5,90	2,13	2,01	1,83	1,70	1,63
ПЛ-105	2,31	2,95	4,80	5,94	2,20	2,02	1,85	1,71	1,65
ХП-52	2,31	2,80	2,55	4,74	2,05	1,98	1,78	1,64	1,55
ХП-470	2,31	2,82	4,59	4,77	2,05	1,97	1,77	1,63	1,54
ХП-30	2,31	2,75	2,62	4,71	2,03	НС*	НС**	НС	НС
масло-нетоксол	2,31	2,72	2,58	4,40	2,03	НС	НС	НС	НС
Примечание: * пластификатор ограниченно совместим с герметизирующей ластой У-30М ** пластификатор несовместим с герметизирующей ластой У-30М									

Примечание: * пластификатор ограниченно совместим с герметизирующей пастой У-30М

** пластификатор несовместим с герметизирующей пастой У-30М

Данное обстоятельство особенно интересно, поскольку скорость отверждения композиций, содержащих оксаль, значительно ниже, чем у составов, включающих ПЛ-105.

Наилучшими прочностными свойствами обладают вулканизаты, содержащие хлорпарафины ХП-52 и ХП-470. Пластификация флотореагентом и ПЛ-105, в отличие от ДБФ, приводит к увеличению относительного удлинения без существенной потери прочности. Вулканизаты, содержащие ХП-30 и масло-нетоксол, характеризуются низкими деформационно-прочностными свойствами. Пластификация позволяет значительно улучшить диэлектрические свойства вулканизатов саженаполненного У-30М. В этом отношении наилучшими являются хлорпарафины.

Выявлено, что заметное увеличение коэффициентов диффузии агрессивных сред в вулканизаты происходит при концентрациях пластификаторов свыше 10 масс.ч.

По морозостойкости пластифицированные композиции располагаются в ряд: ДБФ > ПЛ-105 > флотореагент > ХП-52 > ХП-470 > ХП-30 > масло-Нетоксол.

Использование пластификаторов раскрывает возможности дальнейшего наполнения композиций с целью их удешевления. По этой причине исследованы высоконаполненные составы, выявлены закономерности влияния рецептурных факторов на свойства материалов и разработаны двухупаковочные производственные композиции.

В результате исследований изучено влияние пластификаторов на особенности отверждения композиций, структуру и свойства вулканизатов. Предложен ряд пластификаторов, использование которых эффективно в

составе композиций для покрытий кровельного, гидроизоляционного и антикоррозионного назначения.

Разработка композиций для покрытий с повышенной адгезионной прочностью сцепления с субстратами. Модификация поверхности вулканизатов

Эксплуатационную надежность покрытий, во многом, определяет уровень адгезионного взаимодействия с защищаемой подложкой. Для повышения адгезионной прочности сцепления тиоколовых покрытий с металлическим основанием разработаны грунтовочный и промежуточный слои. Выявлено, что для обеспечения технологичности нанесения и высокого уровня адгезии грунтовочного слоя на основе шпатлевки ЭП-0010 содержание растворителя Р-4 должно составлять 30-35 % (масс.). С помощью потенциостатического метода определено, что при таком исходном количестве Р-4 снижается плотность тока анодной пассивации, а следовательно - повышаются защитные свойства материалов. Для увеличения адгезионной прочности сцепления вулканизатов полисульфидного олигомера с огрунтованным металлом разработан эпокси-тиокольный промежуточный слой. При введении в ЭД-20 герметизирующей пасты У-30 в количестве 25 масс.ч. происходит значительное увеличение прочности сцепления (до 1,8 кН/м) основного покрытия (герметика У-30М) к разработанному промежуточному слою. Подобным уровнем межслойного взаимодействия с грунтом вулканизаты тиоколового герметика (адгезионная прочность составляет 1,3 кН/м), не содержащие ЭД-20 не обладают.

Несмотря на высокую эффективность предложенной схемы покрытия для защиты металлов для бетонных оснований, подверженных значительным температурно-деформационным изменениям, она нецелесообразна. В связи с этим, разработаны эластичные материалы для повышения уровня адгезии в которых используются силилированные амины. Наиболее эффективны амины, содержащие винильные группы. В их присутствии адгезионная прочность сцепления с бетоном возрастает с 0,5 до 1,8 МПа, а со сталью Ст3 с 0,7 до 2,2 МПа.

Вулканизатам тиоколовых олигомеров присуща микропористость поверхности. С целью обеспечения большей диффузионной селективности по отношению агрессивным средам различной природы интерес представляла модификация поверхности вулканизатов. В этом направлении эффективно применение пленкообразующих на основе ГМА и лаков на основе перхлорвиниловых смол ХВ-784 и ХС-76 (рис. 9 (а, б)).

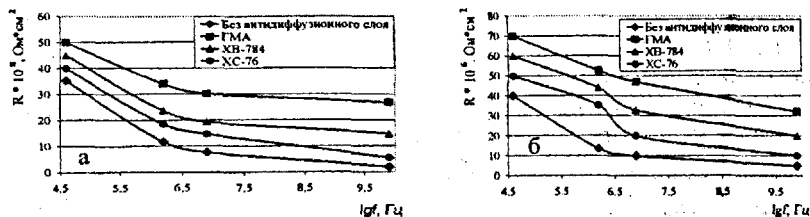


Рис. 9 (а, б). Зависимость электрического сопротивления комплексного покрытия от типа антидиффузионного слоя до (а) и после 350 сут. (б) экспозиции в 5%-ной серной кислоте. Толщина покрытия 1000 ± 10 мкм.

Таким образом, разработаны композиции для комплексных защитных покрытий, с повышенными агрессивностю и адгезионными показателями.

2. Исследование структуры и свойств материалов на основе модифицированных композиций тиоловых олигомеров с полимеризационноспособными соединениями.

Исследованиями показано, что долговременную защиту покрытия на основе ПСО обеспечивают только в растворах кислот малой и щелочей малой и средней концентрации. Для повышения агрессивностю материалов осуществлялась модификация тиололов полимеризационноспособными соединениями в присутствии органических пероксидов. Результатом модификации являлось взаимодействие тиольных и дисульфидных связей тиололового олигомера и функциональных групп полимеризационноспособного соединения, приводящее к увеличению густоты сшивки материалов. Модификаторами являлись глицидилметакрилат и стирольные растворы ненасыщенных полиэфирных смол ПН-1 и ПН-9119.

С помощью методов ИК-спектроскопии выявлено, что в системе тиолол-полимеризационноспособное соединение, в отсутствие отвердителя, происходят химические взаимодействия, приводящие к расходу функциональных групп. Это делает невозможным долговременное хранение такой композиции.

Установлено, что материалы, полученные на основе модифицированных композиций, содержащих менее 100 масс.ч. ненасыщенного соединения (на 100 масс.ч. тиолола) вследствие низких деформационно-прочностных свойств, не имеют практической ценности. Для модифицированных тиололом полиэфирных смол ПН-1 и ПН-9119 наиболее оптимальным является следующее соотношение компонентов отверждающей системы: гидропероксид изопропилбензола — 5 масс.ч., 10 %-ный раствор нафтената кобальта — 1 масс.ч., а для композиции глицидилметакрилат — тиолол: гидропероксид изопропилбензола — 4

масс.ч., 10 %-ный раствор нафтената кобальта – 1 масс.ч., диметиланилин – 0,2 масс.ч. Из табл. 2 видно, как влияет содержание тиокола на скорость отверждения составов.

Таблица 2. Влияние содержания тиокола на реокинетические константы скорости отверждения модифицированных композиций.

Параметр	Содержание тиокола, масс.ч.										
	0	5	11	18	25	33	43	54	67	81	100
$K_p \cdot 10^4$, мин ⁻¹	0,05	2,66 ¹	2,74	3,37	3,69	2,21	2,18	2,03	1,89	1,66	0,93
	0,09	2,70 ²	2,77	3,55	3,73	2,27	2,23	2,1	1,94	1,72	1,3
$K_d \cdot 10^4$, мин ⁻¹	10,44	19,23	20,73	22,16	23,13	18,43	17,68	16,54	14,98	13,16	12,43
	11,76	20,11	21,15	22,78	23,89	18,10	17,12	15,54	13,88	12,76	

Примечание: ¹ в числителе – композиция ПН-1 – тиокол марки П,

² в знаменателе – композиция ПН-9119 – тиокол марки II

На примере композиции ПН-9119 – тиокол показано, что наибольшая плотность сшивания достигается при содержании олиготиола от 10 до 25 масс.ч. (на 100 масс.с. ПН-9119). Увеличение эффективности сшивания в присутствии тиокола может объясняться образованием большего числа радикалов, взаимодействующих по двойной связи полимеризационно-способного соединения. Кроме того, при отрыве атома водорода от меркаптогруппы в системе образуются радикалы RS^* , которые, как известно, способны избирательно атаковать двойные связи.

Содержание тиоколового олигомера в количестве до 20 масс.ч. существенным образом не сказывается на прочностных свойствах материалов и уровне адгезионного взаимодействия с субстратами. Увеличение концентрации тиокола выше указанного предела приводит к снижению разрушающего напряжения при растяжении и повышению относительного удлинения. Процесс отверждения материалов при введении тиокола протекает практически без усадок и саморазогрева реакционной массы.

При исследовании физико-механических свойств материалов после воздействия на них агрессивных сред, выявлено наибольшее снижение прочностных характеристик в водных растворах кислот. Для материалов, не содержащих тиокол, явное ухудшение свойств происходит в растворе гидроксида натрия. С увеличением содержания ПСО, до определенных пределов, наблюдается повышение щелочестойкости материалов. Следовательно, введение тиокола позволяет, отчасти, нивелировать известный недостаток отвержденных полиэфирных смол. Материалы, полученные в результате такой модификации, сочетают приемлемую стойкость к кислотам ненасыщенных полиэфирных смол и щелочестойкость вулканизаторов полисульфидных олигомеров (рис. 10).

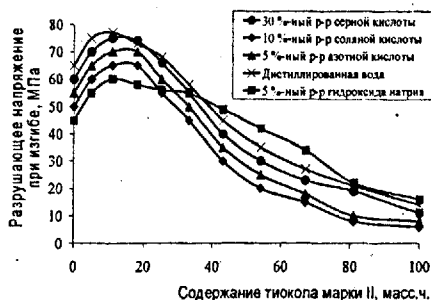


Рис. 10. Влияние содержания тиокола в модифицированных композициях на основе ПН-9119 на разрушающее напряжение при изгибе образцов после 360 сут. экспозиции в агрессивных средах.

С помощью импедансных измерений установлено, что наибольшая агрессивностойкость материалов достигается при содержании тиокола в композиции, не превышающем 15 масс.ч. (рис. 11).

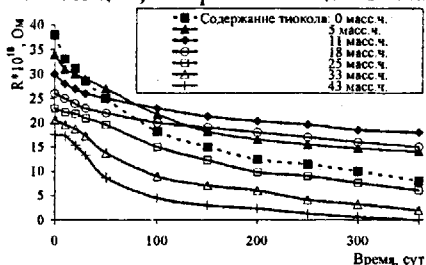


Рис. 11. Влияние содержания тиокола на изменение электрического сопротивления покрытий на основе ПН-9119 при экспозиции в 20 %-ном р-ре гидроксида натрия. Толщина покрытия 150±10 мкм. Частота переменного тока 1 кГц.

Таким образом, впервые разработаны материалы на основе композиций полимеризационноспособных соединений, модифицированных тиоколовыми олигомерами, отверждаемые под действием окислительно-восстановительных систем, превосходящие по защитным свойствам имеющиеся аналоги.

3. Разработка фотоотверждаемых композиций, содержащих тиоколовые олигомеры

Технология формирования покрытий с использованием УФ - облучения дает ощутимые технико-экономические и экологические преимущества по сравнению с традиционными способами. Поэтому интерес представляла разработка фотоотверждаемых покрытий на основе композиции полимеризационноспособное соединение-тиокол.

Структурные превращения тиоколовых олигомеров под действием фотооблучения

Предполагалось, что при фотооблучении тиоколов возможна активизация их реакционноспособных центров, приводящая к образованию радикалов и/или ионов, способных взаимодействовать с двойными связями полимеризационноспособных соединений.

При исследовании структурных изменений в ПСО выявлено, что в интервале времени облучения от 5 до 25 мин происходит уменьшение молекулярной массы (ММ), являющееся следствием деградации макромолекул ПСО, в частности, из-за распада дисульфидных связей. Далее ММ практически достигает исходного значения, что, вероятно, связано с образованием новых связей, либо частично сшитых макромолекул. Определение содержания меркаптогрупп показало снижение их количества, которое перестает наблюдаться после 20 минут облучения.

Анализ хроматограмм, ИК и масс-спектров образцов позволяет судить о том, что облучение приводит к частичному разрыву связей $-S-S-$, $-S-N$ и $-O-C$ в олигомерных макромолекулах. При этом имеет место образование ионов и радикалов, а в ряде случаев стабильных циклических молекул. Необходимо отметить, что произошедшие структурные превращения достаточно стабильны.

Исследование структуры и свойств материалов на основе фотополимеризующихся модифицированных композиций

В качестве полимеризационноспособных соединений использовались ненасыщенная полиэфирная смола ПН-9119, 2-феноксиэтилакрилат, 1,4-бутандиолдиакрилат и триметилолпропантриакрилат.

Установлено, что отверждение модифицированных композиций наиболее эффективно осуществляется при использовании в качестве фотонициатора бензилдиметилкетала (Esacur KB1). Оптимальным содержанием является 5 масс.ч раствора бензилдиметилкетала в соответствующем мономере концентрации 1 г/мл.

Анализ экспериментальных данных по влиянию содержания тиокола на особенности строения пространственной сетки материалов позволил выявить увеличение коэффициента сшивания и снижения количества золь-фракции при содержании его в композиции, не превышающем 25 масс.ч. (рис.12)



Рис. 12. Влияние содержания тиокола марки П на содержание золь-фракции и коэффициент сшивания материалов на основе ПН-9119.

Исследование физико-механических свойств материалов показало, что при содержании тиокола до 25 масс.ч. наблюдается повышение относительного удлинения и разрушающего напряжения при растяжении (рис.13).

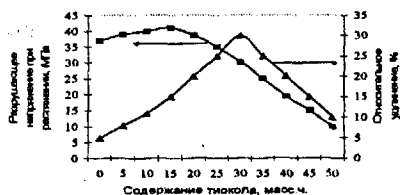


Рис. 13. Влияние содержания тиокола на физико-механические свойства материалов на основе ПН-9119.

Введение олиготиола позволяет значительно увеличить прочность при изгибе покрытий, нанесенных на металлическую подложку. В присутствии гибкоцепных макромолекул ПСО достигается более эффективная релаксация напряжений. Такие материалы проявляют большую склонность к обратимым деформациям.

В результате исследований показана перспективность и целесообразность практического использования тиоколов в составе фотоотверждаемых систем. Установлено, что при содержании ПСО до 25 масс.ч., значительно увеличивается эффективность сшивания материалов. Введение олигомеркаптанов позволяет повысить эластичность и защитные свойства композитов.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны научно-обоснованные подходы к созданию новых материалов на основе модифицированных тиоколсодержащих композиций, заключающихся в структурной модификации полисульфидных олигомеров, обеспечивающей увеличение густоты пространственной сетки материалов и уровня адгезионного взаимодействия в системе субстрат-покрытие. Выявлены закономерности влияния состава композиций на особенности отверждения, структуру и свойства материалов.
2. Впервые показана возможность использования глутаральанилина, N-о-гидроксифенил-м-феноксифенилметанимина, N-п-метилфенилфенилметанимина, 2-меркаптобензимидазолята цинка и ряда других аминов в качестве активаторов вулканизации тиоколовых олигомеров. Установлено, что наибольшая эффективность сшивания материалов достигается при применении 2,4,6-трис-(диметиламинометил)-фенола и глутаральанилина, а высокое относительное удлинение вулканизатам придают полиэтиленполиамин и триэтилоламин.
3. Исследовано влияние наполнителей, растворителей и пластификаторов различной природы на реологические свойства и кинетику отверждения композиций, структуру и свойства вулканизатов. Выявлено, что повышенной агрессивностью обладают материалы, наполненные техническим углеродом П-803, белой сажей БС-120, диоксидом титана и тальком. Определены оптимальные дозировки пластификаторов и растворителя Р-4, при которых обеспечивается

технологичность композиций и достигается наибольшая плотность сшивки при отверждении.

4. Впервые показана эффективность использования силиллированных аминов в составе композиций на основе тиоколовых олигомеров для повышения уровня адгезионного взаимодействия с субстратами. Установлена возможность улучшения защитных характеристик покрытия путем формирования поверхностного антидиффузионного слоя.

5. Разработаны композиты на основе полимеризационноспособных соединений, модифицированных тиоколовыми олигомерами, отвержденные под действием окислительно-восстановительных систем. По комплексу свойств материалы, полученные из таких составов, значительно превосходят вулканизаты тиоколовых олигомеров. Определено, что для создания агрессивостойких покрытий оптимальной является композиция полиэфирной смолы ПН-9119, содержащая 15 масс.ч. полисульфидного олигомера.

6. Впервые исследованы структурные превращения в тиоколовых олигомерах при фотооблучении и установлено, что в молекулах олиготиола происходит разрыв связей $-S-S-$, $S-H$ и $-O-C$. Выявлено, что в ряде случаев имеет место образование стабильных циклических молекул. Использование жидких тиоколов в составе фотоотверждаемых композиций для покрытий в количестве 15-25 масс.ч. позволяет получать материалы с высокой степенью сшивки и повышенными физико-механическими свойствами.

7. На основе модифицированных тиоколсодержащих композиций разработаны и внедрены новые материалы, предназначенные для использования в качестве покрытий антикоррозионного, кровельного и гидроизоляционного назначения.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Антикоррозионные покрытия на основе тиоколового герметика /И.А.Новиков, А.В.Нистратов, Ю.В.Семенов, М.А.Ваниев, К.Ю.Зерщиков, В.В.Лукьяничев, С.А.Волобуев //Клеи. Герметики. Технологии: ежемесяч. науч.-техн. и учеб.-метод. журнал.- 2005.-№8.- С.17-20.
3. Влияние природы пластификаторов на структурно-механические свойства вулканизатов тиоколового герметика/ И. А. Новиков, А. В. Нистратов, М. А. Ваниев, В. В. Лукьяничев, К. Ю. Зерщиков//Клеи. Герметики. Технологии: ежемесяч. науч.-техн. и учеб.-метод. журнал.- 2006.-№2.- С. 15-18.
4. Влияние природы пластификаторов на реокинетику отверждения и структуру вулканизатов тиоколового герметика/ И. А. Новиков, А. В. Нистратов, М. А. Ваниев В. В. Лукьяничев, К. Ю. Зерщиков // Клеи. Герметики. Технологии: ежемесяч. науч.-техн. и учеб.-метод. журнал.- 2006.-№3.- С.23-25.

5. Синтез, структура и свойства полисульфидных олигомеров. Обзор. / В.С. Минкин, А.В. Нистратов, М.А. Ваниев, Ю.Н. Хакимуллин, И.А. Новаков. // Межвузовский сборник научных статей «Известия Волгоградского государственного технического университета»; Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов». Волгоград.-2006.-Вып. 3.-№1.-С. 4-22.
5. Исследование структурных превращений в полисульфидных олигомерах при фотооблучении / Новаков И.А., Нистратов А.В., Ваниев М.А., Лукьяничев В.В. // Известия высших учебных заведений «Химия и химическая технология»: ежемесяч. научн.-техн. журнал. – 2006.-Т. (49).- Вып. 5.-С.56-61.
6. Разработка фотополимеризационных композиций для агрессивостойких покрытий/ К.С. Стукалов, А.М. Огрель, М.А. Ваниев, А.В.Нистратов// Тезисы докладов VIII международной научно-технической конференции «Наукоемкие химические технологии-2002».-г.Уфа, 2002., с. 99-100.
7. Оценка долговечности агрессивостойких покрытий, эксплуатируемых при переменном воздействии растворов кислот и щелочей/ М.А. Ваниев, Ю.В. Семенов, А.В. Нистратов.// VI Региональная конференция молодых исследователей Волгоградской области, г. Волгоград, 12-15 ноября 2001 г.: Тезисы докладов /Волгогр. гос. технич. ун-т и др.- Волгоград, 2002.- С.40-42.
8. Нистратов А.В. Разработка композиций на основе тиоколовых герметиков для агрессивостойких покрытий / А.В.Нистратов, К.С.Стукалов, М.А.Ваниев //VII Региональная конференция молодых исследователей Волгоградской области, г.Волгоград, 12-15 ноября 2002 г.: Тезисы докладов /Волгогр. гос. технич. ун-т и др.- Волгоград, 2003.- С.48-49.
9. Фотополимеризующиеся композиции на основе полимер - мономерных систем / К.С.Стукалов, М.А.Ваниев, К.Ю.Зерщиков, А.В.Нистратов //Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технология: [Тез. док.] X Юбил. Рос. науч.-практ. конф., Москва, 19-23.05.03: Программа конференции /НИИШП.- М., 2003.- С.88.
10. Нистратов А.В., Семенов А.В., Колесова К.В. / Разработка модифицированных материалов на основе тиоколовых олигомеров // Тезисы докладов Санкт-Петербургской конференции молодых ученых «Современные проблемы науки о полимерах», Санкт-Петербург, 2005., с.50
11. Исследование структурных превращений тиоколовых олигомеров под действием фотоизлучения / А.В.Нистратов, И.А.Новаков, В.В.Лукьяничев, М.А.Ваниев, Ю.В.Семенов //Олигомеры - 2005: тез. докл. Девятой Междунар. конф. по физикохимии олигомеров, г. Одесса, 13-16 сентября 2005 г. /Ин-т проблем химической физики РАН и др.- М.; Черноголовка; Одесса, 2005.- С.167.

12. Использование полисульфидных олигомеров в составе структурирующих систем для бутадиенстирольных термоэластопластов / Ю.В.Семенов, И.А.Новиков, К.Ю.Зершиков, М.А.Ваниев, А.В.Нистратов //Олигомеры - 2005: тез. докл. Девятой Междунар. конф. по физикохимии олигомеров, г. Одесса, 13-16 сентября 2005 г. /Ин-т проблем химической физики РАН и др.- М.; Черноголовка; Одесса, 2005.- С.175.

13. Мономер-полимерные системы с добавками диметакрилатных олигомеров для получения фотополимеризующихся композиций / М.А.Ваниев, В.А.Лукашук, И.М.Гресь, А.В.Нистратов //Олигомеры - 2005: тез. докл. Девятой Междунар. конф. по физикохимии олигомеров, г.Одесса, 13-16 сентября 2005 г. /Ин-т проблем химической физики РАН и др.- М.; Черноголовка; Одесса, 2005.- С.143.

14. Нистратов А.В. Исследование влияния рецептурных факторов на свойства наполненных вулканизатов полисульфидных олигомеров применяемых в качестве покрытий кровельного назначения / А.В.Нистратов, К.В.Колесова, М.А.Ваниев //IX Региональная конференция молодых исследователей Волгоградской области, Волгоград, 9-12 ноября 2004 г.: тез. докл. /ВолгГТУ и др.- Волгоград, 2005.- С.28-29.

15. Разработка агрессивостойких покрытий на основе фотоотверждаемых мономер-полимерных систем / М.А.Ваниев, И.М.Гресь, А.В.Нистратов, Н.В.Сидоренко //Новые полимерные композиционные материалы: матер. II-й Всерос. науч.-практ. конф., 12-14 июля 2005 г. /Кабардино-Балкар. гос. ун-т и др.- Нальчик, 2005.- С.203-204.

16. Сидоренко Н.В., Нистратов А.В. Фотоиницированная полимеризация композиций на основе полимер-мономерных систем // X Региональная конференция молодых исследователей Волгоградской области, г. Волгоград, 8-11 ноября 2005 г.: Тезисы докладов /Волгогр. гос. технич. ун-т и др.- Волгоград, 2006.- С.25.

17. Нистратов А.В., Семенов Ю.В. Исследование влияния рецептурных факторов на структуру и свойства композиций на основе полисульфидных олигомеров. // X Региональная конференция молодых исследователей Волгоградской области, г. Волгоград, 8-11 ноября 2005 г.: Тезисы докладов /Волгогр. гос. технич. ун-т и др.- Волгоград, 2006.- С.11-13.

Подписано в печать 24.05.2006г. Заказ № 425. Тираж 100 экз. Печ.л. 1,0.
Формат 60 x 84 1/16. Бумага офсетная. Печать офсетная.

Типография «Политехник»
Волгоградского государственного технического университета.
400131, Волгоград, ул. Советская, 35.

