

Т. Ю. Миракова, Е. С. Нефедьев

## ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕРМЕТИЗИРУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИСУЛЬФИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ

*Ключевые слова: полисульфидный олигомер, герметик.*

*Известно, что для улучшения физико-механических свойств герметиков на основе тиокола в их состав вводят эпоксидную смолу. Смолу вводят как на стадии вулканизации, так и на стадии поликонденсации галогенпроизводных с полисульфидом натрия. Целью этого исследования было сравнение двух способов модификации герметиков на основе полисульфидных олигомеров.*

*Keywords: polysulfide oligomer, hermetic.*

*It is known, that to improve the physical-mechanical properties epoxy pitch is introduced to the thiokol hermetic. The pitch can be used as on the hardening stage, as well as on the stage of halogen derivative with sodium polysulfide polycondensation. The comparison of two methods of modification of hermetics on the base of polysulfide oligomers was the purpose of this study.*

### Введение

В настоящее время наблюдается все более широкое применение полимерных материалов во всех областях жизнедеятельности человека [1,2]. Материалы на основе полисульфидных олигомеров широко используются в промышленности [3,4,5]. Продукты взаимодействия ди- или полиэпоксидных соединений с полисульфидными олигомерами находят применение в качестве покрытий, заливочных смол и герметизирующих композиций. Существует два способа модификации ПСО олигоэпоксидами: на стадии отверждения композиций и на стадии синтеза полимеров [3,4].

Согласно известным литературным данным, при получении сополимеров на стадии синтеза в качестве исходных реагентов используются эпихлоргидрин, неорганические полисульфиды, а также эпоксидные смолы и соединения, содержащие ненасыщенные связи. Полученные полимеры имеют концевые эпоксигруппы [6].

Перед нами стояла задача изучить возможность использования в герметизирующих композициях ПСО, модифицированных эпоксидной смолой на стадии синтеза и сравнить эффективность методов модификации ПСО (на стадии синтеза и при вулканизации).

### Экспериментальная часть

Были получены образцы с различным содержанием эпоксидной смолы в исходной реакционной смеси. Реакцию поликонденсации проводили по методике [4] с использованием в качестве исходных реагентов 2,2-дихлордиэтилформала, эпоксидной смолы, 1,2,3-трихлорпропана и полисульфида натрия. Содержание эпоксидной смолы варьировали от 0,02 моль до 0,33 моль в условном моле исходной смеси. Продукты реакции представляют собой олигомеры от вязкожидкой консистенции (доля смолы от 0,02 до 0,196 моля) до твердой (0,33 моля Э-40 на 1 условный моль исходной смеси). Степень разветвления, показатель преломления модифицированных полисульфидных олигомеров представлены в табл.1.

Отверждение синтезированных олигомеров проводили по стандартному рецепту [1,7]. Физико-механические свойства герметизирующих материалов, полученных на основе модифицированных полисульфидных олигомеров, представлены в табл.2.

**Таблица 1 - Характеристики полисульфидных олигомеров, модифицированных эпоксидной смолой на стадии синтеза**

Доля Э-40 (моль в условном исходной смеси)	моль в моле	Содержание HS-групп, %	$n_D^{20}$
0,02		1,81	1,5769
0,035		2,07	1,5808
0,05		3,6	1,5800
0,196		-	1,5910

**Таблица 2- Физико-механические показатели герметиков, изготовленных на основе модифицированных полисульфидных олигомеров, а также изготовленных при введении смолы на стадии вулканизации**

Доля Э-40 (моль в условном моле исходной смеси)	Условное напряжение при удлинении 100%, МН/м <sup>2</sup>	Условная прочность при растяжении, МН/м <sup>2</sup>	Относительное удлинение, 100%	Адгезионная прочность при отслаивании от дюрала Д-16, кН/м
0,02	1,7	2,35	250	6,85
0,035	2,0	2,60	200	6,35
0,05	2,1	2,85	190	6,2
0,196	2,5	2,98	200	5,90
Герметики при введении Э-40 на стадии вулканизации	0,6-1,5	1,2-2,0	220-500	1,47-2,94

Для сравнения были приготовлены образцы на основе тиокола марки НВБ-2 с содержанием эпоксидной смолы в маточной смеси: 0; 5; 7,5; 10

масс.ч. на 100масс.ч. тиокола (введение Э-40 на стадии вулканизации по рецептуре У-30 МЭС-5 [3]). Физико-механические показатели таких герметиков также представлены в табл.2.

Структуру олигомеров, полученных на основе 2,2'-дихлордиэтилформаль и эпоксидной смолы, изучали методом ЯМР <sup>13</sup>С спектроскопии.

Анализ спектров ЯМР показал [8], что олигомеры, синтезированные с введением эпоксидной смолы в количестве от 0,02моля до 0,05моля в 1 условном моле исходной смеси состоят из двух компонент. Одна из компонент дает спектр полисульфидного олигомера со структурой, аналогичной структуре тиокола [9], а другая – соолигомера эпоксидной смолы и органического дихлорида. Увеличение содержания эпоксидного олигомера в образце до 0,25моля на 1моля дигалоида приводит к образованию гомогенного продукта реакции. Олигомер, полученный на основе 2,2'-дихлордиэтилформаль и эпоксидной смолы, содержит концевые HS-группы.

### Обсуждение результатов

Увеличение доли Э-40 в составе исходной смеси при синтезе модифицированного ПСО приводит к увеличению числа концевых HS-групп (табл.1), при этом повышаются прочностные свойства вулканизатов (табл.2), но снижается их относительное удлинение. Адгезионная прочность герметиков на основе соолигомеров 2,2'-дихлордиэтилформаль и эпоксидной смолы значительно выше адгезионной прочности материалов, полученных по стандартной технологии при введении смолы в маточную смесь. Следует отметить, что в последнем случае увеличение доли смолы Э-40 вызывает ухудшение вулканизации (снижается скорость отверждения и степень превращения концевых групп) и снижение прочностных показателей. Кроме того, показатели образцов, изготовленных на основе модифицированного полисульфидного олигомера в комплексе, имеют преимущества в сравнении с показателями образцов, полученных по промышленной технологии.

Однако, следует учитывать высокую структурную неоднородность образцов, полученных при введении малых количеств Э-40 на стадии синтеза органического полисульфида, которая была установлена в результате исследования модифицированных продуктов методом ЯМР.

Поэтому трудно ожидать стабильности и однородности свойств вулканизатов на различных партиях олигомеров. С другой стороны олигомеры, полученные в случае высокого содержания смолы на стадии синтеза олигомера, несмотря на их однородную структуру, имеют повышенную вязкость при комнатной температуре, и их применение возможно лишь при температурах не ниже 60 °С.

Таким образом, модификация полисульфидного олигомера эпоксидной смолой на стадии синтеза олигомера не позволяет получить на его основе герметизирующие материалы с однородными стабильными свойствами.

### Литература

1. *Хакимуллин Ю.Н.* Нанокompозиты на основе эластомеров / Ю.Н. Хакимуллин, А.Р. Курбангалеева // Вестник казанского технологического университета.-2011.-№12.-с.78-81.
2. *Вольфсон С.И.* Методы утилизации шин и резинотехнических изделий / С.И. Вольфсон, Е.А. Фафурина, А.В. Фафурин // Вестник казанского технологического университета.-2011.-№1.-с.74-79.
3. *Смылова, Р.А.* Справочное пособие по герметизирующим материалам на основе каучуков /Р.А. Смылова, С.В. Котлярова. – М.:Химия, 1976.-72с.
4. *Аверко-Антонович, Л.А.* Полисульфидные олигомеры и герметики на их основе /Л.А. Аверко-Антонович, П.А. Кирпичников, Р.А. Смылова.- Л.: Химия, 1983.- 128с.
5. *Миракова, Т.Ю.* Влияние состава полимерных композиций на основе полисульфидных олигомеров на их электропроводность / Т.Ю. Миракова, Е.С. Нефедьев, З.Ш. Идият.уллин, А.И. Даянова, И.Р. Низамиев, Ф.Г. Маннанова, Ю.С. Карасева// Вестник Казанского технологического университета.-2011.-№1.-с.109-113.
6. *Пакен, А.М.* Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы / А.М. Пакен.- Л.: Госхимиздат, 1962.-964с.
7. *Миракова Т.Ю.* Влияние структуры полисульфидного олигомера на электрические свойства герметиков / Т.Ю.Миракова, Ю.С. Карасева, Е.Н.Черезова, А.Х. Абдрахманова, Е.С. Нефедьев // Вестник казанского технологического университета.-2011.-№19.-с.131-135.
8. *Миракова,Т.Ю.* Структура эпоксиполисульфидного олигомера/ Т.Ю. Миракова, Е.С. Нефедьев, И.Э. Исмаев, Л.А. Аверко-Антонович, А.В. Ильясов //Пластические массы.-1990.-№3.-с.27-28.
9. *Нефедьев, Е.С.* Влияние структуры полисульфидных олигомеров на свойства вулканизатов /Е.С. Нефедьев, Н.П. Павельева, Л.А. Аверко-Антонович, А.В. Ильясов, И.Э. Исмаев, Д.С. Иоффе // Высокомолекулярные соединения.-1988.-№3.-с.606-609.