

Т. Ю. Миракова, И. Р. Низамеев, А. А. Иванова,
Е. С. Нефедьев

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ВУЛКАНИЗАЦИИ НА ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРУ ГЕРМЕТИКОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИСУЛЬФИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ

Ключевые слова: полисульфидный олигомер, структура.

Герметики на основе полисульфидных олигомеров являются многокомпонентными системами. На их физические и химические свойства оказывают влияние множество факторов. В этой работе рассматривается влияние способа вулканизации на физико-механические свойства и структуру полисульфидных герметиков.

Keywords: polysulfide oligomer, structure.

Hermetics on the base of polysulfide oligomers are a great much component compounds. Different factors exercise influence on their physical and chemical properties. The comparison of methods of hermetics hardening was the purpose of this study.

Введение

Невозможно перечислить все продукты химической промышленности, которые используются нами в жизни. Это стройматериалы, лекарства, ткани и многое другое, причем свое место среди остальных занимают материалы на основе полисульфидных олигомеров [1].

Известны различные способы и рецептуры изготовления герметиков на основе полисульфидных олигомеров (ПС) [2, 3]. Жидкие ПС олигомеры - тиоколы вулканизируются как при низких температурах, так и при высоких, что позволяет использовать их во многих отраслях промышленности. В качестве вулканизирующих агентов могут применяться неорганические окиси и перекиси металлов, органические перекиси, полиамины, диизоцианаты. С целью улучшения адгезии герметиков к металлам полисульфидные олигомеры совмещаются с эпоксидными смолами. Вулканизуют эти композиции с помощью различных полиаминов [3].

Экспериментальная часть

В этой работе рассматривается влияние вулканизирующих агентов на физико-механические свойства и структуру герметиков на основе полисульфидных олигомеров.

Образцы для исследований были приготовлены согласно рецептуре, представленной в табл.1. Были использованы эпоксидная смола Э-40, усиливающий агент технический углерод ПМ-15, инициатор реакции сополимеризации полисульфидного и эпоксидного олигомеров - фенольное основание Манниха (ОМ) с ускорителем реакции 1,4-бензохиноном (БХ), вулканизирующая пасты №9, выпускаемая промышленностью, которая применяется с ускорителем реакции дифенилгуанидином (ДФГ). Основой всех образцов являлся выпускаемый промышленностью полисульфидный олигомер тиокол НВБ-2.

При расчете массовой доли всех ингредиентов в составе исходной маточной смеси образцов за основу принимали 100 массовых частей ПС олигомера.

Таблица 1 - Состав герметизирующих композиций

Состав	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Э-40	20	20	20	20	20	-	-	-	-
ПМ-15	40	40	40	30	-	40	40	-	-
Ом	1,0	1,0	3	2,0	2,0	-	-	-	-
БХ	0,03	0,08	003	-	-	-	-	-	-
Паста №9	-	-		-	-	15	30	15	30
ДФГ	-	-		-	-	1	1	1	1

Для приготовления образцов использовалась следующая методика. Если смола входила в состав рецептуры, она смешивалась с полисульфидным олигомером. Затем смесь или один тиокол тщательно перемешивались шпателем с техническим углеродом, после чего вводился инициатор реакции сополимеризации или отвердитель и ускоритель реакции, и снова все тщательно перемешивалось до однородной консистенции смеси. Полученная сырая композиция имела черный цвет с металлическим блеском. Подготовленную композицию наносили шпателем на стекло для получения стандартных образцов для физико-механических испытаний. Отверждение проводили при комнатной температуре 10 суток (ГОСТ 12423-66). Образцы для исследования на сканирующем микроскопе изготавливались без технического углерода.

Для оценки физико-механических свойств образцы исследовались на разрывной машине РМИ-5. Полученные данные представлены в табл. 2.

Таблица 2 - Зависимость условной прочности при растяжении герметиков от их состава

№ Образца	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Условная прочность при растяжении, МПа	2,45	2,50	1,61	1,62	0,26	2,61	1,69	0,3	0,26

Изображения поверхности образцов 5, 8 и 9 представлены на рис. 1, 2, 3

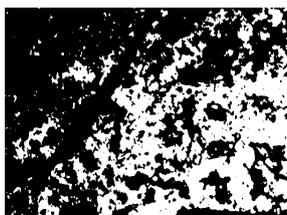


Рис. 1 - Поверхность образца №5



Рис. 2 - Поверхность образца №8

Поверхность герметиков исследовали методом атомно-силовой микроскопии [4,5].

Обсуждение результатов

Герметики на основе полисульфидных олигомеров являются многокомпонентными системами. На их физические и химические свойства оказывают влияние множество факторов. Известно, что вулканизаты жидкого тиокола обладают достаточно низкой адгезией к металлам, стеклу и другим субстратам [2]. Поэтому они применяются с клеевыми подслоями или в их состав вводят, например, эпоксидную смолу. Для вулканизации герметиков холодного отверждения, выпускаемых промышленностью, применяют пасту №9. Кроме того, разработаны тиокол-эпоксидные композиции, в основе отверждения которых лежит катализируемое взаимодействием полисульфидных и эпоксидных олигомеров [6] в присутствии небольших количеств основания Манниха и соединений хиноидной структуры (бензохинона).

Как видно из табл.2, наиболее высокие прочностные показатели имеют наполненные вулканизаты, полученные с применением 1-2 масс.ч. основания Манниха в композиции с 0,03-0,08масс.ч. п-бензохинона, причем дальнейшее увеличение дозировки ОМ приводит к снижению прочности, что согласуется с ранее полученными данными [6]. Значения прочности при растяжении образцов герметиков, приготовленных по стандартной технологии [2] с вулканизирующей пастой №9 несколько выше, причем применение пасты в количестве 15масс.ч. на 100 масс.ч. тиокола, позволяет получить лучшие результаты по сравнению с образцами, приготовленными со значительным избытком вулканизирующего агента [7].

Сравнение изображений поверхности образцов, полученных на сканирующем зондовом микроскопе позволяет заключить, что более однородная структура соответствует образцам 5 и 8.

Подобные экспериментальные результаты можно объяснить следующим образом. При содержании ОМ в композиции до 2 масс.ч. образуется такое количество свободных аминильных и бензоильных радикалов, которое способно вызвать рост макромолекулярных цепей [8]. Часть радикалов рекомбинирует со свободными радикалами углерода, что проявляется в увеличении прочности полимера. С увеличением концентрации ОМ количество радикалов возрастает. Наряду с их иницирующей ролью в процессе полимеризации эпоксидного и полисульфидного олигомеров проявляется

ингибирующее действие, прочность полимера снижается

Основой пасты №9 является диоксид марганца. Согласно литературным данным [3], вулканизация полисульфидных олигомеров окислами металлов включает ряд окисленных состояний металла. Реакции окисления протекают в условиях адсорбции макромолекул на поверхности кристаллических частиц, при этом возникает как физическое, так и химическое взаимодействие. При введении в состав маточной смеси количества отвердителя, значительно превышающего стехиометрическое, нарушается процесс образования полимерной сетки, ухудшается однородность материала. Сравнение изображений поверхности образцов на рис. 1,2 и 3 показывает ухудшение однородности поверхности образца №9, что позволяет говорить об объемной неоднородности герметика данного состава. Неоднородность структуры приводит к ухудшению прочностных свойств.

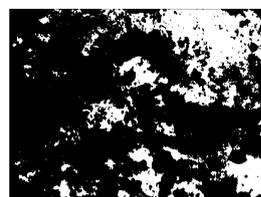


Рис. 3 - Поверхность образца №9

Таким образом, метод атомно-силовой микроскопии позволил показать, что одной из причин ухудшения прочностных свойств герметиков, приготовленных с большим избытком вулканизирующего агента, является ухудшение их объемной однородности.

Литература

1. *Абдуллин И.Ш.* Крашение трикотажных полотен, обработанных неравновесной низкотемпературной плазмой / И.Ш. Абдуллин, Г.Н. Нуруллина, А.А. Азанова, Г.Н. Кулецов // Вестник Казанского технологического университета.-2012.-№3.-с.27-29
2. *Смылова Р.А.* Справочное пособие по герметизирующим материалам на основе каучуков /Р.А. Смылова, С.В. Котлярова. – М.:Химия, 1976.-72с.
3. *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.
4. *Низамеев И.Р.* Супрамолекулярные кластеры сульфотозилатного пиримидинофана на поверхности пиролитического графита / И.Р.Низамеев, Л.Я. Захарова, М.К. Кадиров // Вестник Казанского технологического университета.-2013.-№7.-с.31-34
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.109-11
6. Авт. свид. СССР 1490934 (1989).
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. *Нефедьев Е.С.* Радикальные процессы при отверждении тиокол-эпоксидных композиций / Е.С. Нефедьев, Л.И.

Ашихмина, И.Э. Исмаев, М.К. Кадиров, Л.А. Аверко-Антонович, А.В. Ильясов, П.А. Кирпичников // Доклады АН СССР.-1989.-т.304.-№5.-с.1181-1184.

© **Т. Ю. Миракова** – к.х.н., доц. каф. физики КНИТУ, tatyana-mirakova@yandex.ru; **И. Р. Низамеев** – к.х.н., доц. каф. физики КНИТУ, зав. лаб. ПЭМ при ЦКП КНИТУ, irek.rash@gmail.com; **А. А. Иванова** – к.х.н., асс. каф. физики КНИТУ, ivalar@gmail.com; **Е.С. Нефедьев** – д.х.н., проф., зав.каф. физики КНИТУ, kunata@mail.ru.