

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. Вулканизируют 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.