

Введение Материалы на основе галогенсодержащих полимеров прочно занимают свое место в многообразии полимерных покрытий и находят широкое применение в различных отраслях промышленности благодаря своим исключительным защитным свойствам и адгезии к различным субстратам. Такие покрытия отличаются рядом ценных свойств: 1. Трещиностойкость, эластичность пленочного покрытия; 2. Высокая химическая стойкость к парогазовой среде, содержащей кислые газы, к растворам кислот, а также к растворам щелочей и солей; 3. Высокая стойкость к истиранию; 4. Широкий диапазон эксплуатационных температур от  $-50$  до  $+120^{\circ}\text{C}$ ; 5. Обладает высокой адгезией к металлу, бетону и другим материалам; 6. Срок службы таких защитных покрытий до 20 лет, а кровли до 30 лет; 7. Относительно не высокая стоимость покрытий; 8. Возможно производство кровельных работ при низких температурах до  $-15^{\circ}\text{C}$  [1]. Одним из таких полимеров является хлорсульфированный полиэтилен. Хлорсульфированный полиэтилен (ХСПЭ) - промышленный полимер, получаемый путем хлорсульфирования полиэтилена высокого или низкого давления [2]. Наибольшее влияние на свойства получаемого полимера оказывают молекулярная масса, разветвленность, степень кристалличности исходного полиэтилена, условия реакции и количество вводимого хлора и сернистого ангидрида. С увеличением молекулярной массы полиэтилена повышается жесткость ХСПЭ, уменьшается термостойкость. Однако снижение молекулярной массы полиэтилена приводит к ухудшению физико-механических характеристик хлорсульфированного полиэтилена [3]. При оптимальном содержании хлора и серы полимер характеризуется высокой стойкостью к сжатию, эластичностью при низких температурах и стойкостью к агрессивным средам. Кроме того, по сравнению с другими каучуками хлорсульфированный полиэтилен превосходит их по такому параметру как стойкость к действию микроорганизмов. Такая стойкость обуславливается насыщенным характером ХСПЭ и более высокой энергией активации связей углерод-углерод, чем углерод-водород. Благодаря наличию атомов хлора полимер является огне- и маслостоек, а также устойчив к действию озона [4]. Кроме того, наличие полярных групп в структуре полимера позволяет ХСПЭ иметь высокую адгезию к металлам и их сплавам (меди, стали, железу, бронзе, латуни, титану, алюминию и т.д.), стеклу, пластикам, искусственным и натуральным каучукам [4]. Хлорсульфированный полиэтилен широко используется для производства композиционных материалов [5], резин, различных лакокрасочных и защитных покрытий [6]. Однако недостаточная стойкость покрытий на основе ХСПЭ к УФ-излучению, приводящая к изменению состава и ухудшению его прочностных и адгезионных характеристик [7], высокая вязкость расплавов ограничивают области использования данного материала. Кроме того для вулканизации резин на основе ХСПЭ и отверждения ряда защитных покрытий необходимы повышенные температуры. Наибольший

интерес представляют защитные материалы, отверждаемые при нормальных температурах. Для улучшения их эксплуатационных показателей дополнительно используются различные свето- и термостабилизаторы, наполнители, пигменты, модификаторы и другие добавки [8]. Зависимость свойств ХСПЭ от природы сшивающего (отверждающего) агента Отвержденный ХСПЭ является пространственно сетчатой структурой, которая характеризуется наличием макромолекул, связанными поперечными связями; при этом, чем меньше в сетке дефектов, тем качественнее получаемый материал [9, 10]. Поэтому задача получения материалов со стабильными в процессе эксплуатации характеристиками сводится к формированию структуры полимера с минимальным количеством дефектов. При производстве защитных покрытий в качестве отвердителей используются алкокси- и гидроксид-металлоорганические соединения, а также амины различной структуры [8, 11]. Для придания более высоких эксплуатационных свойств составам на основе ХСПЭ как горячего, так и холодного отверждения используют ароматические диамины, продукты их конденсации с кетонами и эпоксидными смолами, а также полиизоцианаты [12, 13], низкомолекулярные полиамидные смолы, полиорганосилазаны и др [14]. При использовании алкокси- и гидроксид-металлоорганические соединения, а также фенолсодержащих аминов наблюдается снижение степени набухания в толуоле, повышение вязкости и прочности ХСПЭ. Повышение прочности покрытий из ХСПЭ и снижение остаточного удлинения наблюдается при введении в ХСПЭ и силандиола [15]. Это связано с вулканизационными процессами в ХСПЭ, при этом максимальное значение прочности достигается при введении 1% сшивающего агента. Прочность материала возрастает в 2-2,5 раза и достигает своего максимального значения на 60-е сутки. При вулканизации ХСПЭ продуктами взаимодействия титанорганического соединения и силандиола водопоглощение снижается с 1,2% до 0,6%, а паропроницаемость уменьшается в 10 раз [16]. Жизнеспособность композиций с изоцианатными отвердителями определяются строением исходного изоцианата. Наиболее активное структурирование наблюдается при использовании ТДИ. Менее активные процессы взаимодействия связующих с отверждающими агентами происходят при введении алифатических изоцианатов (Vestanat НВ, Vestanat НТ), наблюдается незначительное изменение вязкости [17]. При введении циклоалифатических изоцианатных отвердителей вязкость композиций практически не изменяется, системы сохраняют технологическую вязкость в течение длительного времени (до нескольких месяцев). Применение изоцианатных и кремнийорганических отвердителей позволяет получать достаточно эластичные покрытия, обладающие при этом высокой прочностью, адгезией и достаточной твердостью. Наименьшим временем высыхания обладают композиции, отвержденные ТДИ и аминными отвердителями, однако при этом сокращается жизнеспособность. Большей твердостью обладают

покрытия, отвержденные кремнийорганическими отвердителями, что вероятно связано с протеканием дополнительных реакций отверждения между эпоксидными аминными группами [17]. Среди аминных отвердителей диаминодифенилсульфон обладает большим сродством с ХСПЭ, что объясняется наличием сульфогруппы как в отвердителе, так и в полимере. Большое сродство приводит к усилению межмолекулярного взаимодействия и облегчению протекания процесса отверждения [18, 19]. Однако при использовании фенолсодержащего амина и диаминодифенилсульфона отверждение происходит без индукционного периода, вязкость резко возрастает, и, в конечном счете приводит к образованию дефектной сетки пространственных связей, что соответственно, сказывается на прочностных и адгезионных характеристиках материалов [18, 20]. Поэтому применение фенолсодержащего амина и диаминодифенилсульфон является нетехнологичным. Система ХСПЭ-алкококсисилан отверждается при комнатной температуре. В присутствии  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисилана степень отверждения ХСПЭ при температуре 20-40°C составляет не более 70% [21], при этом на механические свойства материала влияют дополнительно образующиеся ионные связи [22]. При использовании отвердителя АСОТ-2 (50%-ный раствор продукта частичной гидролитической поликонденсации  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисилана в циклогексаноне) при комнатной температуре наблюдается медленный рост содержания гель-фракции (величина гель-фракции после 5 суток выдержки составляет 60-65%). Есть предположение, что это может быть связано с ингибирующим влиянием содержащегося в отвердителе циклогексанона на процесс отверждения эпоксидного олигомера [17]. Варьируя длину алкильного радикала и алкоксигруппы, а также, используя смесь алкоксисиланов (например дополнительно введя этилсиликата ЭТС-40), можно регулировать скорость и глубину процесса отверждения, а также физико-механические характеристики композиции. Применение таких композиций, обладающих хорошей эластичностью, особенно эффективно для защиты тонкостенных конструкций подвергающихся при эксплуатации деформациям из-за температурных перепадов и вибрации [23]. Использование в качестве сшивающего агента аминосилана способствует повышению адгезии полимера к стали [22], увеличению прочности при разрыве, снижению относительного удлинения при разрыве, снижению водопоглощения материала и улучшению его химической стойкости [24]. Влияние наполнителей и пигментов Лакокрасочные материалы на основе ХСПЭ - грунтовки, замазки, водно-дисперсные краски, лаки, эмали и штукатурки, в обязательном порядке содержат наполнители и пигменты. Наполнители применяются для упрочнения; повышения адгезии покрытий, атмосферостойкости, водостойкости, механических характеристик; регулирования блеска покрытий; снижения себестоимости ЛКМ. Обычно наполнители имеют белый цвет, иногда слегка окрашены. Количество вводимого

наполнителя определяется укрывистостью и интенсивностью пигментов, с которыми они применяются. Риск растрескивания покрытия может быть значительно снижен при использовании волокнистых или пластинчатых наполнителей. Форма и размер частиц также влияют на реологическое поведение ЛКМ [25]. Для создания огнезащитных материалов на основе ХСПЭ используются: пентаэритрит, полиаммонийфосфат, карбамид, меламин, оксид олова [26]. На основе аммониевых фосфатов и многоатомных спиртов получены «вспучивающиеся» материалы, у которых предел распространения горения составил 30 мм за 45 мин. Адгезионное соединение покрытия с подложкой сохраняется в процессе горения и после его прекращения. Полученная композиция благодаря эпоксисодержащим модификаторам не выделяет токсичных продуктов при горении и может использоваться в качестве самозатухающего огнезащитного покрытия для строительных конструкций и кабельных силовых линий [27]. Покрытия на основе хлорсульфированного полиэтилена. Получение и свойства В последнее время ведутся разработки по совершенствованию составов лакокрасочных покрытий и расширению областей их применения. Традиционно эмаль представляет собой суспензию пигментов в 10 - 12%-ном толуольном растворе хлорсульфированного полиэтилена [28-31] с гарантийным сроком хранения три месяца. Недостатками такой эмали на основе ХСПЭ являются недостаточная прочность образуемого покрытия и длительный период отверждения пленки. Исправить существующие недостатки таких эмалей способно введение наряду с хлорсульфинированным полиэтиленом соадгезива - хлорированного хлоропренового каучука [32]. Это приводит к улучшению эксплуатационных свойств, сокращению времени холодного отверждения покрытия и расширению области использования эмали. Для повышения физико-механических, адгезионных свойств ХСПЭ к различным субстратам, а так же ряда других свойств используют различные модификаторы и добавки. Широкое применение нашли различные смолы, такие как эпоксидная [33, 34], формальдегидные смолы, нефтеполимерные смолы [35, 36] и т.д. В работах [12, 18, 37, 33] для повышения качества покрытия использовался эпоксидный олигомер ЭД-20, в качестве отвердителей - модифицированный диаминодифенилметан и триэтанолламин (в работе [34] - в качестве отвердителя использовался изофорондиамин). При модификации ХСПЭ эпоксидными олигомерами, эпоксидированным натуральным каучуком [38,39] происходит взаимодействие хлорсульфогрупп полимера с эпоксидциклом модификатора что дополнительно стабилизирует ХСПЭ [19]. Полученные материалы устойчивы к действию агрессивных сред, термо- и огнестойкие, имеют хорошую эластичность и трещиностойкость, обладают повышенной, по сравнению с немодифицированными, водостойкостью (в 4 раза) и улучшенными прочностными характеристиками. Адгезионная прочность к металлической подложке увеличивается в 1,5-1,6 раза. Значительно повысить

жизнеспособность эпокси-хлорсульфированных композиций позволяет добавление в систему окисленного атактического полипропилена [19]. В работе [40] показано, что использование циклоалифатических изоцианатов и аминосодержащих кремнийорганических соединений для отверждения композиционных материалов на основе ХСПЭ и эпоксидных олигомеров позволяет получать покрытия с комплексом высоких технологических и эксплуатационных характеристик. Введение нефтеполимерных смол в хлорсульфированный полиэтилен также имеет ряд характерных особенностей с увеличением в составе композиций содержания НПС растет толщина однослойного покрытия при одинаковой вязкости исходной композиции, растет относительная твердость покрытий. Однако большие содержания НПС в составе покрытий приводят к некоторому ухудшению прочности при изгибе и снижению адгезии. с увеличением содержания НПС наблюдается снижение защитных свойств покрытий, особенно в щелочных и кислых средах. Причиной такого снижения является увеличение хрупкости и снижение адгезионных свойств покрытий с ростом содержания НПС в составе лаковых покрытий. Оптимальным является содержание НПС в составе покрытий не более 20 мас. % [35]. При использовании алифатических НПС в качестве модифицирующей добавки и отверждающего агента на основе ХСПЭ получены наполненные однокомпонентные защитные покрытия [36], по технологическим и эксплуатационным характеристикам превышающем аналог - эмаль ХП-7142 (ТУ 2313-022-54743950-2005), что позволило осуществить частичную замену (на 20-25%) дорогостоящего ХСПЭ и уменьшить количество (до 20%) токсичных растворителей. Разработанные покрытия не только превосходят аналог по гидроизоляционным показателям, твердости и стойкости к воздействию стандартных сред: воды, щелочи и соляной кислоты, но и по большей стойкости (в 5-10 раз) к биоповреждению защищенных бетонных поверхностей [41,42] в модельных средах. Использование в качестве модификаторов ХСПЭ фенолформальдегидных смол [43], а в качестве стабилизатора диизобутоксимоноацетата алюминия, приводит к изменению надмолекулярной структуры и значительному улучшению механических свойств, сохраняющиеся в процессе старения. Кроме того заморозить процесс структурирования при введении меламина-формальдегидной смолы в ХСПЭ [44] способен пигмент  $TiO_2$ . Для повышения адгезионных свойств ХСПЭ используется и продукт взаимодействия глицидилового эфира метакриловой кислоты и аналина [45, 46]. Проведенные исследования показали, что данный модификатор позволяет повысить адгезионную прочность композиции в 4-5 раз к СКЭП-40., к СКИ-3 и СКН-18 в 2 раза. В работах [12,13, 47] показано влияние изоцианатосодержащих добавок на свойства полимерной смеси ХСПЭ - тройной этилен-пропиленовый каучук. Введение изоцианата в одну из фаз значительно изменяет картину, характерную для несовместимых полимерных смесей, не

содержащих модифицирующих добавок. Введение малых добавок изоцианата (0.5-3%) улучшает стойкость полимеров и их смесей к окислительным процессам, свето-тепловому старению и других параметров при сохранении комплекса ценных свойств. В патенте [48] авторами предложено в состав защитного покрытия на основе смеси хлорсульфированного полиэтилена и хлорпарафина для повышения его долговечности, ударной прочности, обеспечения высоких антикоррозионных свойств и адгезии дополнительно ввести перхлорвиниловую смолу и глицериновый эфир канифоли. Это позволило сократить время сушки покрытия, исключить его микропористость, и тем самым увеличить водостойкость и атмосферостойкость после длительного воздействия различных агрессивных сред. На основе смеси хлорсульфированного полиэтилена и полигексаметиленгуанидина (ПГМГ) [12,49] разработан пленкообразующий гидрофобный интерполимер с биоцидными свойствами, хорошей адгезией к различным материалам (бетону, дереву, масляной краске, кафельной плитке) и высокой водостойкостью. Оптимальный состав интерполимерного покрытия составляет ПГМГ/ХСПЭ=19:81%. Лак Интерцид, представляющий собой раствор интерполимера в смеси органических растворителей используется для пролонгированной антимикробной защиты стен различных бытовых и промышленных объектов, защиты от биологического разрушения различного вида грибов деревянных конструкций, эксплуатируемых в условиях высокой влажности, для защиты емкостей с питьевой воды. Такие покрытия обеспечивает предотвращение биокоррозии и биообрастания различных материалов, а также вторичное микробное обсеменение питьевой воды, [50]. На основе ХСПЭ разработаны материалы, которые не изменяют своих характеристик при длительном воздействии УФ-излучения, влажности и повышенных температур и могут использоваться в качестве защитных покрытий в различных климатических регионах. Для повышения стойкости к окислению при действии УФ-облучения, а также для улучшения прочностных и адгезионных характеристик авторы работы [51] использовали такие модифицирующие добавки как бутилат титана, оксиды металлов [52], мочевиноформальдегидный олигомер, диметилсилоксановый каучук, метилфенилдиметоксисилан. Исследования показали что, наблюдается резкое замедление процесса фотоокисления ХСПЭ модифицированного бутилатом натрия, ему несколько уступает по светостойкости ХСПЭ, модифицированный метилфенилдиметоксисиланом КО-9. Кроме того для этих же композиций наблюдается улучшение прочностных и адгезионных показателей (адгезия к металлу). Авторы [51] считают, что рост адгезионной прочности под действием модифицирующих добавок связан с образованием активных центров при введении в состав ХСПЭ групп NH, Si-O-Si, O-Ti. При совместном введении сшивающего агента и оксидов металлов (например, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>) в ХСПЭ прочность системы повышается в 4 раза и достигает своего максимума на 15-е

сутки. Оптимальная концентрация для оксидов металлов составляет 2 мас.%. Совместное введение в ХСПЭ сшивающего агента и  $TiO_2$  повышает адгезионную прочность материала в 4 раза, а прочность материала после УФ-облучения увеличивается в 2-2,5 раза, по сравнению с немодифицированным ХСПЭ [16].

Композиции на основе хлорсульфированного полиэтилена могут использоваться в качестве эффективного защитного покрытия, наносимого по ржавой поверхности. В патенте [53] этот результат достигается тем, что состав для защитного покрытия, включающий хлорсульфированный полиэтилен, жидкий бутадиеновый карбоксилсодержащий каучук, толуол или ксилол, в качестве дополнительной модифицирующей добавки содержит агидол -2 (2,6-дигретбутил-ди-4-метилфенол). Для улучшения прочностных свойств покрытий на основе ХСПЭ используются различные наполнители. Авторы работы [54] в качестве наполнителей использовали органобетонит и корунд, модифицированный наноалмазами, в качестве сшивающего агента был использован аминосилоксановый отвердитель АГМ-9. Введение органобетонита в виде пасты способствовало лучшему распределению в композиции, чем введение в виде 10%-ного суперконцентрата. С увеличением содержания органобетонита в композиции (от 0 до 1%) происходит возрастание прочности при разрыве и снижение относительного удлинения (рис. 1). Рис. 1 - Зависимость прочности при разрыве пленок ХСПЭ от содержания органобетонита. Однако наибольшее значение прочности достигается при содержании наполнителя 0,5% масс. При большей концентрации ухудшается распределение наполнителя в полимере, что вызывает снижение прочности пленок. Кроме получения лакокрасочных покрытий, ХСПЭ широко используется при разработке клеевых композиций для склеивания вулканизированной резины, металла и т.д. Основу клеевой композиции составляет хлорсульфированный полиэтилен, в качестве растворителя используют ароматические или хлорированные углеводороды. Модифицирующими агентами, обеспечивающими повышение адгезии к резине являются фосфорборсодержащий метакрилат [55], оксид цинка и ортофенилендиамин [56], диафен ФП [57]. Для повышения адгезии к металлу, в частности к стали, в качестве модифицирующего агента используется трихлорэтилфосфат или трихлорпропилфосфат [58]. Причиной повышения адгезионных показателей клея является увеличение концентрации функциональных групп при введении в состав модификатора, что приводит к увеличению полярности макромолекулы и густоты пространственной сетки клеевой пленки, что дополнительно приводит к упрочнению клеевой пленки.

Производство мастик для изготовления безрулонного и гидроизоляционного покрытия с пониженной горючестью. В состав такой мастики входит хлорсульфированный полиэтилен, растворенный в толуоле, модифицирующая добавка - перхлорвиниловая смола, минеральный наполнитель - мел или талькомагнезит, пигмент - сажу или любой другой неорганический пигмент, для

придания мастики нужного цвета, отвердитель - 15%-ный раствор полиэтиленполиамина в бутаноле. Для повышения адгезии дополнительно вводят нефтеполимерную смолу марки Б, а для уменьшения горючести - негорючий пластификатор хлорпарафин ХП-470 марки А и антипирен трехокись сурьмы [59]. Состав для противокоррозийной и гидроизоляционной защиты сооружений, бассейнов выдержки промышленных сточных вод от гальванического производства, отходов загрязненных вод металлургического производства: состоит из хлорсульфированного полиэтилена, полиэтиленоксид с молекулярной массой 200 - 1000 и смеси солей синтетических жирных кислот (СЖК) С10-С18 [60]. Кроме того ХСПЭ используется для получения покрытий, сочетающих хорошие огнезащитные и теплозащитные свойства с декоративными. Композиция такого назначения состоит из хлорсульфированного полиэтилена, концентрата вермикулитовой руды на основе магниевого гидросиликата слоистого строения, а также неорганического пигмента для придания покрытию необходимой окраски [61]. В работе [62] в процессе механического смешения в присутствии хинолового эфира был получен интерполимер на основе смесей полиамида-6 (ПА-6) и ХСПЭ. Варьирование состава композиции позволило повысить в три раза ударную вязкость по сравнению с исходным полиамидом. Такой интерполимер, обладая хорошей адгезией к полиамиду и таким хлорсодержащим полимерам, как поливинилхлорид и поливинилиденхлорид, может быть использован в качестве клеевого слоя при производстве многослойных пленок.