

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'-дихлордиэтилформаль, 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 вязко-жидкой 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 моле исходной смеси) Содержание HS-групп, % nD 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 ² | Условная прочность при растяжении, МН/м ² | Относительное удлинение, 100% | Адгезионная прочность при отслаивании от дюрала Д-16, кН/м |
| 0,02 | 1,7 | 2,35 | 250 |
| 0,035 | 2,0 | 2,60 | 200 |
| 0,05 | 2,1 | 2,85 | 190 |
| 0,196 | 2,5 | 2,98 | 200 |
| 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'-дихлордиэтилформала и эпоксидной смолы, изучали методом ЯМР ¹³С 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 0,25моль на 1моль дигалоида приводит к образованию гомогенного продукта реакции. Олигомер, полученный на основе 2,2'-дихлордиэтилформала 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'-дихлордиэтилформала 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 0С. Таким образом, модификация полисульфидного олигомера эпоксидной смолой на стадии синтеза олигомера не позволяет получить на его основе герметизирующие материалы с однородными стабильными свойствами.