



СБОРНИК ТРУДОВ

МЕЖДУНАРОДНОЙ
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ
«СОВРЕМЕННЫЕ ДОСТИЖЕНИЯ В ОБЛАСТИ
КЛЕЕВ И ГЕРМЕТИКОВ. МАТЕРИАЛЫ,
СЫРЬЕ, ТЕХНОЛОГИИ»

Дзержинск
17-19 сентября 2013 года

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
«НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ ПОЛИМЕРОВ
ИМЕНИ АКАДЕМИКА В. А. КАРГИНА С ОПЫТНЫМ ЗАВОДОМ»
МИНИСТЕРСТВО ПРОМЫШЛЕННОСТИ И ТОРГОВЛИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
АССОЦИАЦИЯ ПРОИЗВОДИТЕЛЕЙ КЛЕЕВ И ГЕРМЕТИКОВ
ПРАВИТЕЛЬСТВО НИЖЕГОРОДСКОЙ ОБЛАСТИ
АДМИНИСТРАЦИЯ ГОРОДА ДЗЕРЖИНСКА**

СБОРНИК ТРУДОВ

**ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ МЕЖДУНАРОДНОЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ
КОНФЕРЕНЦИИ
«СОВРЕМЕННЫЕ ДОСТИЖЕНИЯ В ОБЛАСТИ КЛЕЕВ И
ГЕРМЕТИКОВ. МАТЕРИАЛЫ, СЫРЬЕ, ТЕХНОЛОГИИ»**

17-19 сентября 2013 года

Дзержинск

2013

УДК 667(08)+665.9(08)
ББК 35.75я43+35.74я43
С56

С56 Сборник трудов. Тезисы докладов международной научно-технической конференции «Современные достижения в области клеев и герметиков. Материалы, сырьё, технологии» – Н. Новгород: Гладкова О.В., 2013.-227 с.-ISBN 978-5-93530-393-8.

Редакционная коллегия:

К. В. Ширшин, Д. А. Аронович, И. И. Козлова, О. Ф. Савина

В сборнике опубликованы тезисы докладов, представленных на Международной конференции «Современные достижения в области клеев и герметиков. Материалы, сырьё, технологии». Приводятся результаты последних исследований и разработок по направлениям: современные тенденции в создании клеевых и реакционноспособных герметизирующих материалов с новым уровнем свойств; научные исследования и передовые технологии в области разработки различных типов клеев и герметиков (эпоксидные, уретановые, акриловые и др.); современные технологии применения адгезионных материалов; сырьевые компоненты, функциональные добавки и материалы для получения адгезионных материалов, перспективы их производства, в т. ч. на отечественном сырьё; современные приборы и методы исследований адгезионных материалов.

Конференция проводится при организационной поддержке
Министерства промышленности и торговли Российской Федерации,
Ассоциации Производителей Клеев и Герметиков, Правительства
Нижегородской области, Администрации города Дзержинска.

Информационную поддержку конференции оказывают журналы
«Полимерные материалы», «Пластические массы», «ВСЕ МАТЕРИАЛЫ.
Энциклопедический справочник», «Энциклопедия инженера-химика»,
«Клеи. Герметики. Технологии», «Крепёж, клеи, инструмент и ...».
Спонсоры: «ТириТ», «Netzsch Pumps Rus», «NETZSCH - Gerätebau GmbH».

ISBN 978-5-93530-393-8

© Оформление. ИП Гладкова О.В., 2013

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

Председатель	А. А. Берлин
Заместители председателя	В. П. Луконин А. П. Петрова
Члены программного комитета	С. А. Аржаков А. И. Вальдман В. А. Войтович В. В. Гузеев В. А. Додонов Г. В. Комаров А. А. Кульков Н. А. Лавров Л. Р. Люсова Г. В. Малышева И. А. Новаков В. С. Осипчик Ю. Д. Семчиков А. П. Синеоков П. А. Стороженко О. В. Стоянов В. Ф. Строганов О. Л. Фиговский

ОРГКОМИТЕТ

Председатель	К. В. Ширшин
Ученый секретарь	И. И. Козлова
Члены оргкомитета	Д. А. Аронович Е. С. Ключин. Н. К. Кобякова Н. А. Лисовцева И. А. Стемасов В. А. Фомин З. С. Хамидулова

СОДЕРЖАНИЕ

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

1. Разработка клеевых и герметизирующих композиций в НИИ полимеров им. академика В. А. Каргина
Луконин В. П., Ширшин К. В. 17
2. Тенденции развития химии и технологии клеевых материалов
Петрова А. П. 19
3. Адгезионная механика
Турусов Р. А. 21
4. Hybrid Adhesives Based on Organic Alkali Soluble Silicates and Laser Curable Acrylic Sealant (LCAS) Modified Nonisocyanate Polyurethanes
Figovsky O., Beilin D., Potashnikova R. 23
5. Анализ мирового производства и потребления клеев-расплавов. О создании Ассоциации Производителей Клеев и Герметиков.
Хайруллин И. К. 25
6. Перспективы создания высокопрочных и эффективных модифицированных полимер-полимерных эпоксидных адгезивов
Строганов В. Ф. 27
7. Исследование природы адгезионных связей в эпоксикаучуковых соединениях
Сытов В. В., Веттегренъ В. И., Савицкий В. А., Щербаков И. П., Мамалимов Р. И. 33
8. Не только клеи влияют на свойства клеевых соединений
Комаров Г. В. 35

- | | | |
|-----|---|----|
| 9. | Состояние производства и потребления
эпоксидных смол и отвердителей в России
<i>Бобылев В. А., Филатова Е. А.</i> | 36 |
| 10. | Применение методов термического анализа для
изучения свойств терморезистивных полимерных
материалов
<i>Ветрова Т. И., Пронькин Д. К.</i> | 37 |
| 11. | Состояние сырьевой базы и возможное будущее
отрасли производства герметиков и клеев
<i>Гладков С. А.</i> | 40 |
| 12. | Реакционноспособные клеевые и
герметизирующие материалы на акрилатной основе
<i>Аронович Д. А., Хамидулова З. С., Мурох А. Ф.,
Синеоков А. П.</i> | 42 |
| 13. | Рецептуростроение адгезионных композиций на
основе бутадиен-стирольных термоэластопластов
<i>Люсова Л. Р., Дорохова Т. Н.</i> | 43 |
| 14. | Разработка конструкционных и функциональных
клеев на основе эпоксидных смол с активными
разбавителями
<i>Гладких С. Н.</i> | 45 |

СЕКЦИОННЫЕ ДОКЛАДЫ

Секция 1. Клеевые и герметизирующие материалы. Исследования в области адгезии полимеров

- | | | |
|-----|---|----|
| 15. | Редокс- и фотополимеризующиеся адгезивы на
основе мономер-полимерных растворов
<i>Новаков И. А., Ваниев М. А.</i> | 47 |
| 16. | Одноупаковочные клеи с повышенной стойкостью
к ударным нагрузкам на основе эпоксидных
олигомеров, модифицированных термопластами
<i>Кербер М. Л., Коротеев В. А., Сопотов Р. И.,
Горбунова И. Ю.</i> | 49 |

17. Температурная зависимость прочности клеевых соединений стали на основе эпоксикачуковых клеев 50
Сытов В. А., Сытов В. В., Веттегрень В. И.
18. Теплостойкие эпоксидные связующие – реология, реокинетика 53
Зарубина А. Ю., Кожевников В. С., Трофимов А. Н., Симонов-Емельянов И. Д.
19. Микроструктура отвержденных эпоксидных связующих 54
Нелюб В. А.
20. Разработка и применение высокоэластичных эпокси-каучуковых компаундов в радиоэлектронной промышленности 55
Барзилович Е. А., Верстаков А. Е., Воронин А. Е., Сытов В. А., Сиротинкин Н. В.
21. Свойства клеящих материалов авиационного назначения 58
Лукина Н. Ф., Дементьева Л. А., Тюменева Т. Ю., Шарова И. А., Куцевич К. Е.
22. Разработка нового теплостойкого клея-герметика для соединений металлов с керамикой 60
Маслова Е. И., Томчани О. В., Юдина Л. В., Бойко Л. И.
23. Some aspects regarding of the pressure-sensitive adhesive performance 63
Dusescu I., Zaharia C., Bichir C., Hubca G.
24. Полиамидные клеи-расплавы на основе производных димеризованной жирной кислоты 64
Фомина Е. В., Переварюха М. А., Фомин В. А.
25. Отверждаемые герметики на основе бутилкаучука и полисульфидных олигомеров 65
Антипов К. А., Лисаневич М. С., Галимзянова Г. Ю., Хакимуллин Ю. Н., Гарифуллин А. Р.

26. Водостойкие клеи на основе аминоформальдегидных олигомеров 66
Цветков В. Е., Разуваева М. В., Зуева М. Ю., Мачнева О. П.
27. Модификация эпоксидных адгезивов гидроксиуретановыми компонентами на основе возобновляемого сырья. 68
Фиговский О., Шаповалов Л., Бирюкова О., Лейкин А.
28. Клеи и герметики на основе новых олигомерных уретан-силоксановых каучуков с концевыми алкоксильными группами, отверждаемых под действием влаги 71
Хайруллин И. К., Синайский А. Г.
29. The past, present and future of moisture curable silane polymer technology. 72
Peeters L. D.
30. Композиции для склеивания металлов и сплавов с полиэтиленом и фторопластом 73
Жаров Ю. В.
31. Адгезионные свойства пленок фторполимеров, модифицированных в разряде постоянного тока 74
Пискарев М. С., Яблоков М. Ю., Гильман А. Б., Кузнецов А. А.
32. Исследование влияния компонентов фотоотверждаемой клеевой композиции на прочностные свойства. 77
Устюжанцева Н. А., Аронович Д. А., Хамидулова З. С.
33. Технологические основы проектирования автоматизированных устройств для нанесения и дозирования адгезионных материалов 78
Игнатов А. В., Безменов В. С.
34. Система комплексной защиты различных конструкций от вредного воздействия агрессивных факторов внешней среды материалами серии «Абрис». 81
Артамонова Т. А., Савченкова Г. А., Шашунькина О. В.

**Секция 2. Сырьевые компоненты клеев и герметиков.
Методы исследований и испытаний**

35. Новые отверждающие системы для эпоксинодиановых смол 83
Абдуллина А. М., Медведева К. А., Черезова Е. Н.
36. Адгезионные свойства системы ЭД-20 - дисперсный наполнитель 84
Бранцева Т. В., Ильин С. О., Горбунова И. Ю., Антонов С. В., Кербер М. Л.
37. Исследования в области синтеза реакционноспособных полифункциональных олигомеров 86
Ибрагимова М. Д., Азизов А. Г.
38. Получение клеевых и реакционноспособных сополимеров на основе олигоэфиракрилатов и олигомерных каучуков 88
Анисимов Ю. Н., Фурдуй С. Н., Анисимов Ю. А.
39. Силан-функциональные полиуретановые олигомеры для однокомпонентных клеев и герметиков 89
Кириллов А. Н.
40. Перспективные связующие для композитов на основе биовозобновляемых компонентов 92
Бессонов И. В., Полежаев А. В., Кузнецова М. Н., Плотникова Е. Д.
41. Критерии выбора растворителей для растворных эластомерных адгезионных композиций 93
Наумова Ю. А.
42. О кинетическом подходе в методах исследования эластичных адгезивов 96
Сафонов Г. П., Воробьев П. В., Булдаков А. В.

43. Исследование кинетики процессов пропитки тканых наполнителей 99
Бородулин А. С.
44. Применение фазохронометрического метода для исследования соединений с адгезионными материалами 100
Комшин А. С., Потапов К. Г., Игнатов А. В.
45. Методика замера липкости препрегов 103
Постнов В. И., Бурхан О. Л., Мантусова О. Ю.
46. Обоснование технологии синтеза моноолигоэфирдифосфатов в среде активных растворителей – сопланкообразователей 105
Константинова Е. П., Голицына О. Е., Николаев П. В.
47. Гидролитическая поликонденсация этилсиликатов – эффективный путь к получению органо-неорганических полимеров 107
Войтович В. А.
48. Aluminosilicate Nanotubes as Polyfunctional Modifiers of Polymer Composites 109
Fastov S, Fastov I., Tihonov A.
49. Получение концентрированных низковязких полиакриловых дисперсий для клеевых композиций 111
Клюжсин Е. С.
50. Синтез и исследование свойств суспензионного полиметилметакрилата для получения герметизирующих композиций 113
Холодова А. А., Куликова Г. Л., Клюжсин Е. С., Беспалова О. В.
51. Способ синтеза низкомолекулярных олигосилсесквиоксанов контролируемым гидролизом органохлорсиланов 115
Кармазин А. Н., Писклов А. А., Бондаренко П. А.

52. Гибридные силоксантиолакрилаты. Синтез, фото- и рентгенополимеризация, термомеханические свойства фотополимеров 118
Шелковников В. В., Эктова Л. В., Орлова Н. А., Огнева Л. Н., Дервянко Д. И., Шундрин И. К., Резникова Е. Ф., Гольденберг Б. Г.
53. Смолы для оптимизации эффекта постоянной липкости – на примере построения реологической модели 120
Люф Р., Смит Э.
54. О применении систем промоторов адгезии в клеях на основе бутадиен-стирольных термоэластопластов 121
Агаянц И. М., Люсова Л. Р., Кузнецов А. С., Фалеев А. Г.
55. К вопросу выбора бутадиен-стирольных термоэластопластов для клеев и герметиков 122
Ильин А. А., Шибряева Л. С., Люсова Л. Р.
56. Сертификация производств полимерных материалов авиационного назначения 123
Баритко Н. В., Донской А. А., Туманов В. А.

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

57. Разработка технологии 2К полиуретанового герметика 126
Аверченко Е. Б., Логинова С. Е., Тимакова К. А.
58. Использование реологических зависимостей для решения технологических задач 128
Антипова Е. А., Шабалина М. С., Лебедев В. С.
59. Конструкционный клей для органического стекла 130
Бондаренко Н. А., Переварюха М. А., Чмыхова Т. Г., Горелов Ю. П.

60. Характер действия малых добавок органических пероксидов, олигоэфиракрилатов и металлоорганических диакрилатов на скорость отверждения и адгезионную способность клеевого шва 132
Верховых Р. А., Додонов В. А., Ломакин С. С., Гуцин А. В.
61. Исследования по получению диоксида титана с низкой насыпной массой и высокой маслостойкостью для герметиков 133
Герасимова Л. Г., Щукина Е. С., Маслова М. В.
62. Сополимеры малеимида с метакриловыми мономерами как эффективные модификаторы акриловых анаэробных клеев 135
Гончарова О. С., Аронович Д. А., Хамидулова З. С., Жданова О. Г., Лобаева Т. С., Шишин К. В.
63. Двухкомпонентный органорастворимый клей на основе (со)полимеров винилхлорида для ламинирования ПВХ-профилей 136
Гуткович С. А., Миронов А. А., Захаров О. А.
64. Акрилатные клеевые композиции, модифицированные минеральными нанонаполнителями 138
Додонов В. А., Обьедков А. М., Ильянов С. Н.
65. Оборудование для исследований и разработок современных клеевых и герметизирующих материалов 139
Ершова А. Н., Фролова М. А., Манукян М. А.
66. Теплостойкие клеи-герметики, компаунды «Эластолед» 141
Жигалин Г. Я., Минскер Е. И., Поливанов А. Н., Афанасьев Е. С., Ершов О. Л.
67. Обработка поверхности ПВХ промотерами адгезии 144
Исламов А. М., Фахрутдинова В. Х., Абдрахманова Л. А.

68. Синтез сурьма- и висмутсодержащих мономеров для введения в акрилатные клеевые композиции в качестве сшивающих агентов 146
Калистратова О. С., Верховых Р. В., Гуцин А. В., Додонов В. А.
69. Термические методы анализа – экспресс-методы оценки качества поливинилацеталей 147
Лобаева Т. С., Пашкина Е. П., Рябинина М. Ю., Кобякова Н. К., Червякова Г. Н.
70. Повышение водостойкости материалов на основе водных ПУД, не содержащих органических растворителей 148
Мищенко А. А., Короткова Н. П., Лебедев В. С., Панов Ю. Т.
71. Разработка анаэробных герметизирующих прокладок и исследование их свойств 151
Мурох А. Ф., Бадрызлова М. П., Заитова Н. В., Жданова О. Г., Балашов С. В., Ширшин К. В.
72. Технологии ремонта трубопроводов с применением адгезивных и герметизирующих материалов 152
Мурох А. Ф., Смирнов В. С., Хамидулова З. С., Луконин В. П.,
73. Исследование влияния молекулярной массы ПВС на адгезионные и вязкостные свойства поливинилформаль-этиляля – компонента теплостойких клеев специального назначения 153
Пашкина Е. П., Белодед Л. Н., Рябинина М. Ю., Жданова О. Г., Кобякова Н. К., Курская В. Н.
74. Разработка новых адгезивных композиций на основе эпоксидных олигомеров, наполненных органическими соединениями 155
Пестов А. В., Пузырев И. С., Мехаев А. В., Кузнецов В. А., Вичужанин В. И., Смирнов С. В.

75. УФ-отверждаемые эпоксидные покрытия для композитных материалов 158
Рыбачук Г. В., Устюжанцева Н. А., Синеокова О. А., Жданова О. Г., Хамидулова З. С., Фокин А. С.
76. Исследование характеристик высоконаполненной полимерной композиции в зоне её скрепления с жёсткой многослойной подложкой 160
Сидоров О. И., Милёхин Ю. М., Матвеев А. А., Поисова Т. П., Давыдова Л. А., Леонов Е. И.
77. Разработка реакционноспособной акриловой композиции двойного типа радикального отверждения 162
Синеокова О. А., Заитова Н. В., Бадрызлова М. П., Аронович Д. А.
78. Акриловый адгезив термоотверждения для металлических субстратов 164
Синеокова О. А., Хамидулова З. С., Червякова Г. Н., Белодед Л. Н., Жданова О. Г.
79. Влияние минеральных наполнителей, с различной геометрической формой частиц, в водно-дисперсионных акриловых защитных покрытиях и герметиках на адгезионные свойства к бетонным и металлическим поверхностям 165
Строганов В. Ф., Амельченко М. О.
80. Биостойкость эпоксидных адгезионных защитных покрытий бетонных поверхностей 167
Строганов В. Ф., Куколева Д. А.
81. Усиление адгезионных свойств эластомерных клеевых композиций 170
Третьякова Н. А., Ходакова С. Я., Люсова Л. Р.
82. О применении наноглины в эластомерных композициях 172
Третьякова Н. А., Ходакова С. Я.

83. Получение и свойства воднодисперсионных акриловых чувствительных к давлению клеев, модифицированных монтмориллонитом 174
Тюлькина И. С., Ключин Е. С., Иголкин А. В., Жданова О. Г.
84. Влияние природы и содержания тиксотропных добавок на свойства герметиков на основе полиэфируретантиола 176
Хакимуллин Ю. Н., Куркин А. И., Курбангалеева А. Р.
85. Bis-GMA based monomer composition for dental adhesive materials production 178
Khaskin A. N., Kobyakova N. K., Pashkina E. P., Zalsman B. S., Valdman A. I.

ДОКЛАДЫ ЗАОЧНЫХ УЧАСТНИКОВ

86. Новые коррозионно-пассивные материалы на основе винилсилоксановых каучуков 179
Арутюнянц А. А., Чигорина Т. М.
87. Структура и свойства клеевых материалов, применяемых для клееклепанной технологии сборки 180
Баурова Н. И., Аноприенко А. К.
88. Применение полимерных материалов при ремонте теплонагруженных элементов дорожных машин 181
Баурова Н. И., Сергеев А. Ю.
89. Клеи-расплавы на основе полигидроксиэфира марки Диапласт 182
Безгин В. С., Григоренко Т. И., Кочергин Ю. С.
90. Исследование стабильности кислотных катализаторов в процессе дегидратации глицерина в акролеин 185
Белоусов А. С., Рогожин А. Е., Есипович А. Л.

91. Перспективы использования клеев на основе глицерина для деревообрабатывающей промышленности 186
Белоусов А. С., Рогожин А. Е., Казанцев О. А., Есипович А. Л.
92. Получение термостойких и адгезионных композиционных материалов на основе кремнийорганических оксиранов 188
Велиев М. Г., Шатинова М. И., Ибрагимова А. И., Мамедов Э. Ш., Аскеров О. В.
93. Композиционный полиуретановый гель с повышенными липкостно-адгезионными и пластичными характеристиками 190
Горайнов Г. И., Саракуз О. Н.
94. Производство эпоксидных смол и перспективы его совершенствования 192
Данов С. М., Сулимов А. В., Овчарова А. В., Федосова М. Е.
95. Клей-расплав на основе модифицированного полиамида-6 195
Зенькова А. В., Крутько Э. Т., Жарская Т. А.
96. Высокотемпературный кремнийорганический клей-герметик 197
Иванов П. В., Ефремова Н. В., Алексеева А. А.
97. Модификация клеевых составов для крепления теплозащиты к корпусу летательных аппаратов 198
Койтов С. А., Санников А. А.
98. Разработка адгезионно-активных составов на основе перхлорвиниловой смолы для стеклопластика 201
Лобанова М. С., Каблов В. Ф., Кейбал Н. А., Бондаренко С. Н.
99. Пара-арилалкилфенолы - исходное сырье для получения адгезионных материалов 203
Меджидов Э. А., Азимова Р. К., Ибрагимов Х. Д., Расулов Ч. К.

100.	Клеевые композиции на основе модифицированных олигомеров	205
	<i>Наибова Т. М., Гаибова Н. М., Мамедова А. А.</i>	
101.	Расслаивание адгезионных соединений полимер/металл в водной среде	208
	<i>Ненахов С. А.</i>	
102.	Эпоксиретановые композиции быстрого отверждения	211
	<i>Николаева Н. П., Кузьмин М. В., Кольцов Н. И.</i>	
103.	Модификация в низкотемпературной плазме, как способ повышения адгезии хлорированного натурального каучука	212
	<i>Провоторова Д. А., Каблов В. Ф., Гильман А. Б., Яблоков М. Ю., Аксёнов В. И., Кейбал Н. А.</i>	
104.	Одноупаковочные теплостойкие клеевые эпоксидные композиции с латентными системами отверждения	215
	<i>Федосеев М. С., Державинская Л. Ф.</i>	
105.	Неотверждаемые герметики на основе этиленпропилендиенового каучука	217
	<i>Хакимуллин Ю. Н., Галимзянова Р. Ю., Муртазина Л. И.</i>	
106.	Новые пленочные материалы на основе полиазометинов	218
	<i>Чигорина Т. М., Горбунов А. И.</i>	
107.	Модифицированные эпоксидные клеи	220
	<i>Яковлев Е. А., Мостовой А. С., Плакунова Е. В., Панова Л. Г.</i>	
	Рекламные материалы спонсоров конференции	223

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

Разработка клеевых и герметизирующих композиций в НИИ полимеров им. академика В. А. Каргина

*В. П. Луконин, К. В. Шишин (niip@kis.ru)
ФГУП «НИИ полимеров», г. Дзержинск*

Основными направлениями деятельности ФГУП «НИИ полимеров» являются разработка технологии и малотоннажное производство блочного органического стекла на основе метилметакрилата, клеев, герметиков и компаундов на основе мономеров, олигомеров и (со)полимеров различной химической природы, полимерных композиций для различных областей применения, композиционных материалов на основе (мет)акриловых (со)полимеров и ПВХ, а также материалов для медицины. Как видно из рисунка, разработка и производство адгезивов и герметиков является одним из основных направлений деятельности института.

Доля клеев, герметиков и адгезивов в общем объеме продаж составляет около 35 %.

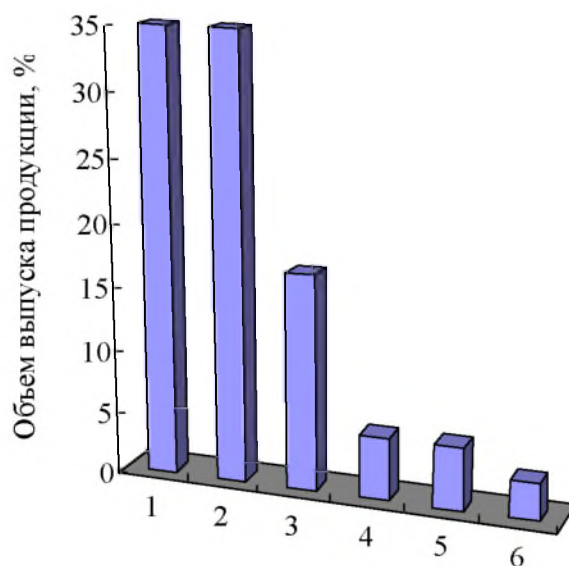


Рис. Направления деятельности ФГУП «НИИ полимеров»: адгезивы и герметики (1), органическое стекло (2), поливинилхлорид (3), (со)полимеры (4), (мет)акриловые мономеры и олигомеры (5), материалы для медицины (6).

В настоящее время в ФГУП «НИИ полимеров» разработаны и промышленно выпускаются следующие виды клеевых материалов:

- анаэробные акриловые клеи и герметики;
- цианакрилатные и УФ-отверждаемые клеи;
- термоотверждаемые уплотняющие композиции;
- металлонаполненные клеи-компаунды;
- эпоксидные электроизоляционные заливочные компаунды;
- водно-дисперсионные клеи;
- органорастворимые клеи;
- клеи-расплавы;
- поливинилацетальные клеи;
- ПВХ-пластизоли.

Указанные продукты широко используются в машино-, автомобиле- и приборостроении, электротехнике, строительстве, полиграфии, медицине и фармацевтике, а также при транспортировке нефти, газа и пара.

За успехи, достигнутые в области создания клеевых материалов для различных отраслей промышленности, ряду ведущих сотрудников института в 1999 году была присуждена Премия Правительства РФ по науке и технике.

В последние годы в институте были созданы уникальные клеевые материалы для склеивания необработанного алюминия, сборки песчаных литейных форм, УФ-отверждаемые адгезивные композиции для кварцевых оптических световодов и сборки электронных устройств, химически и термически стойкие клеи для ракетно-космической техники. В институте разработаны также новые технологии ремонта трубопроводов с использованием клеевых материалов, позволяющие производить работы без остановки подачи энергоносителей.

Разработки института защищены международными и российскими патентами. В 2007 - 2011 г. г. за работы в области синтеза новых акриловых мономеров, создание фотоотверждаемых клеев и технологии ремонта трубопроводов институт неоднократно получал призовые места в областном конкурсе объектов интеллектуальной собственности им. И. П. Кулибина. Патент на УФ-отверждаемые клеи для электроники в 2013 г. был отмечен золотой медалью XXIV Международной выставки ITEX-13 в Малайзии.

Тенденции развития химии и технологии клеевых материалов

А. П. Петрова
ФГУП «ВИАМ», г. Москва

Основными тенденциями развития клеевой отрасли в мире являются:

- обеспечение стабильности отрасли в будущем;
- создание материалов и технологий с использованием принципов «зеленой» химии;
- сохранение и разумное расходование сырьевых ресурсов;
- создание и внедрение инновационных технологий при производстве и применении клеев.

Наиболее актуальными проблемами, решению которых уделяется внимание, являются:

- сведение к минимуму влияния клеевых технологий на экосистему земли и использование не возобновляемых ресурсов;
- уменьшение токсичности и экологической опасности клеев;
- исключение из рецептуры клеев токсичных растворителей, а также использование менее токсичных растворителей или компонентов;
- повышение качества и стабильности исходных материалов для клеев, уменьшение отходов производства и их использование;
- максимально возможное сохранение свойств клеевых соединений при воздействии климатических факторов и окружающей среды с целью продления срока службы изделий;
- разработка стабильных технологий, обеспечивающих минимально возможное энергопотребление, загрязнение окружающей среды, минимальное количество отходов и короткий цикл производства;
- развитие ремонтных технологий, особенно для изделий из полимерных композиционных материалов, с целью более длительного их использования и, следовательно, сокращения количества утилизированных материалов за определенный период времени.

Для решения вышеуказанных проблем необходимо создание клеев с более высоким уровнем свойств и более совершенной технологией склеивания. В этом направлении весьма эффективно использование модификации клеев различной химической природы силанами, позволяющей повысить теплопрочностные характеристики

клеевых соединений и одновременно сократить технологический цикл склеивания.

В области развития конструкционных клеев актуальными задачами являются:

- создание высокопрочных эпоксидных пленочных клеев с прочностью ≥ 40 МПа и температурой отверждения не выше 120°C ;
- создание клеев холодного отверждения, способных склеивать влажные поверхности с достижением прочности ≥ 20 МПа после непродолжительных сроков выдержки.

Особое место среди конструкционных клеящих материалов занимают клеевые препреги, которые одновременно сочетают вязкоупругие характеристики традиционных связующих и адгезионные свойства, присущие высокопрочным клеям. Использование клеевых препрегов позволяет за одну технологическую операцию изготавливать высокопрочные конструкции из стекло- и углепластика (в том числе с сотовым наполнителем одинарной и сложной кривизны), при этом формование детали и ее приклеивание проходят одновременно. Применение клеевых препрегов позволяет сократить технологический цикл изготовления конструкций из ПКМ в 2-3 раза, трудоемкость изготовления сотовых конструкций на 40-50% с одновременным повышением их прочностных характеристик на 20-35% (прочность при межслоевом сдвиге), трещиностойкости на 40-50%. Количество вредных выбросов в атмосферу снижается в 10-15 раз (за счет использования безрастворной технологии изготовления клеевых препрегов и изделий из них).

Технологии изготовления изделий с использованием клеевых препрегов по праву могут быть отнесены к инновационным.

Необходимо отметить ряд отрицательных моментов в развитии клеевой отрасли в стране: 40% клеев, используемых в настоящее время в России, закупается за рубежом. Полностью утрачены такие производства, как выпуск эпихлоргидрина для производства эпоксидных смол, изоцианатных отвердителей для полиуретановых клеев, низкомолекулярных полиамидных смол для отверждения эпоксидных клеев, выпускаемый в стране Лейконат имеет нестабильное качество. Выпускаемые в стране Лапроксины характеризуются высоким содержанием хлора, что приводит к коррозионной активности материалов на их основе. В связи с этим необходимы меры по улучшению качества компонентов клеев отечественного производства и восстановление утраченных производств.

Адгезионная механика

Р. А. Турусов (rob-turusov@yandex.ru)

*Институт химической физики им. Н. Н. Семенова РАН,
г. Москва*

В проблеме адгезии до сих пор не решенным остается один из главных вопросов - как корректно оценить прочность адгезионной связи адгезива (клея) с субстратом. Эксперимент в адгезии позволяет измерять только среднюю (интегральную) адгезионную прочность. Она равна отношению разрушающей склейку нагрузки к площади склейки. Например, для средней сдвиговой прочности $\tau = P_{\text{разр}}/S$. Как известно, эта величина является сильной функцией геометрических параметров образца. В силу своей неоднозначности она не позволяет сделать выбор в пользу того или иного адгезива.

Регламентация испытаний, т.е. разработка стандартов на размеры образцов для тех или иных испытаний создала возможность относительной оценки качества того или иного адгезива. Информативность испытаний возросла. Однако полностью решить проблему оценки качества клеев, таким образом, не удалось. Во-первых, потому, что не все размеры в адгезионном соединении можно регламентировать. Например, толщина клеевого слоя может меняться при переходе от одного адгезива к другому даже в одинаковых условиях его формирования. Во-вторых, что более существенно, в этом случае адгезивы оценивают только при одних размерах модели, а на практике они будут применяться для склеивания деталей различных размеров и форм. По отношению к ним вынесенное из стандартных испытаний суждение может оказаться ошибочным. Причина таких обстоятельств в том, что в отличие от обычной механики материалов, в которой анализ поведения твердых тел начинается с исследования простейшего случая однородного напряженного состояния, возникающего, в частности, при экспериментальном определении механических свойств материала, адгезионная механика всегда имеет дело с неоднородным напряженным состоянием, причем неоднородность может быть сильно выраженной. Этот факт определяет сложность задач адгезионной механики, что является главной причиной существенного отставания теории от широко поставленных (в связи с практическими потребностями) экспериментальных исследований.

Предлагаемая теория, названная адгезионной механикой, опирается на представление о существовании между адгезивом и субстратом контактного слоя. Этот слой представляется в виде щетки из коротких стерженьков - связей. С точки зрения сплошной среды такой слой анизотропен. В результате создана теория, которая способна:

1. Рассчитать существенно неоднородные поля напряжений и деформаций в адгезионных соединениях, включая концентрации напряжений.

2. Удовлетворить всем граничным условиям, в отличие от строгих решений, например, по теории упругости, когда в угловых точках на свободных от нагрузок поверхностях, вопреки условию задачи, получаются бесконечные значения касательных напряжений (сингулярности).

3. Теория опирается на достижения предшественников. Она довольно проста и позволяет некоторые упрощения вплоть до одномерных задач, решения которых получаются обычно в виде конечных формул без привлечения численных методов.

4. Она способна учитывать технологические напряжения, создаваемые клеем при усадке или изменении температуры модели.

5. Она позволяет использовать физически ясные критерии разрушения адгезионных соединений, например, по достижении касательным напряжением критической величины, которую можно называть прочностью адгезионной связи при сдвиге.

6. Результаты расчетов могут быть представлены в виде зависимостей измеряемой в опыте средней адгезионной прочности от различных параметров модели и опыта. По этой причине возможно прямое сопоставление теории с опытными данными.

7. Теория позволяет наряду с адгезионной прочностью ввести параметр жесткости контактного слоя, который характеризует интенсивность адгезионной связи и влияет на величины и характер распределения напряжений на границе и во всех компонентах модели.

8. Теория позволяет определять истинную прочность адгезионной связи и жесткость контактного слоя из макроэкспериментов.

9. Одно из преимуществ теории по сравнению с экспериментом – возможность выявить влияние любого параметра модели и опыта не зависимо от остальных на измеряемую в опыте величину.

На примере отдельных практически важных задач показано, что результаты расчетов качественно совпадают с экспериментальными данными по влиянию геометрии и температуры испытаний.

Hybrid Adhesives Based on Organic Alkali Soluble Silicates and Laser Curable Acrylic Sealant (LCAS) Modified Nonisocyanate Polyurethanes

O. Figovsky¹, D. Beilin², R. Potashnikova² (polymate@borfig.com)

¹ Nanotech Industries Inc, Daly City, CA, USA,

*² Polymate Ltd- International Nanotechnology Research Center,
Migdal HaEmek, Israel*

It has been known that acid-resistant concretes on the liquid glass basis have high porosity (up to 18-20 %), low strength and insufficient water resistance. Therefore they can not be used as materials for load-bearing structural elements. Significant increasing of silicate matrix strength and density was carried out by incorporation of special liquid organic alkali-soluble silicate additives, which block of superficial pores and reduces concrete shrinkage deformation.

It was demonstrated that introduction of tetrafurfuryloxisilane additive dramatically increases strength, durability and shock resistance of silicate polymer concrete in aggressive media. This effect is attributable to hardening of contacts between silicate binder gel globes and modification of alkaline component owing to "inoculation" of the furan radical. The optimal concrete composition with the increased strength, chemical resistance in the aggressive environments, density and crack resistance was obtained [1].

The application of precast silicate polymer concrete (SPC) structures has several advantages monolithic in the first place high quality of manufacturing and repairability allowing repair by replacement of individual structural elements. In this regard the development of acid-and-temperature resistant adhesive compounds and study of adhesive strength of the butt joints of prefabricate SPS structures are an actual problem.

These adhesive compositions were elaborated with using novel organic alkali soluble silicate DABCO (1,4-diazobicyclo[2.2.2]octane [2].

The new adhesive compounds with high mechanical properties and chemical resistant are proposed (Table 1 [3]).

Acrylic composition for use in variety of indoor or outdoor sealing applications, where it is required to seal, to fill or to repair cracks, joints, gaps etc. in concrete, masonry, stone, wood or other constructional materials is obtained [4,5]. The composition comprises acrylic based

reactionable oligomers can be foamed and then polymerized by laser UV light source while producing foam with structure suitable for sealing .

The foamable photo-polymerizable liquid composition comprise:

- at least two acrylic-based reactionable oligomers,
- radicals producing means, capable to liberate radicals, required for polymerization of said oligomers upon exposing the composition respectively to a light or to ambient temperature,
- blowing agents, capable to supply a gas medium for foaming the liquid composition.

The obtained properties are summarized in the Table 2.

According to data presented in the Table 2 the proposed laser curable one-component foamable composition is suitable for use in sealing applications since it has good service properties. The composition is simple, it can be easily and conveniently prepared and it is inexpensive. The proposed one-component laser curable acrylic sealant composition can be utilized in numerous civil and military applications for sealing of structures. It should be appreciated that the composition can be also used in other applications, in which it is required to fill a space by a compound having foamed structure

Table 1

Index	Unit	Composition №				
		1	2	3	4	5
Ultimate adhesion strength at 20°C	MPa	3.6	3.8	3.9	4.2	4.3
Ultimate compression strength		48.1	50.5	52.0	53.5	55.0
Ultimate bending strength	kJ/m ²	17.6	18.8	19.8	19.7	20.4
Toughness		4.5	4.7	4.9	5.2	5.2
Coefficient of thermal expansion		1/°C	1.8	2.1	2.0	1.9
Coefficient of chemical resistance after 180 days exposition at 100°C						
• 40% H ₂ SO ₄		0.64	0.94	0.95	0.95	0.97
• 60% H ₃ PO ₄		0.62	0.95	0.94	0.98	0.96
• 10% CH ₃ COOH		0.67	0.92	0.91	0.90	0.90

Table 2

Number of composition	Density, kg/m ³	Tensile strength, MPa	Elongation at break, %
1	600	2.9	50
2	650	2.2	60
3	270	3.2	80

References

1. Figovsky O., Beilin D., Improvement of Strength and Chemical Resistance of Silicate Polymer Concrete, International Journal of Concrete Structures and Materials v.3,no.2, 2009, pp.97-103
2. Figovsky O., What Else to Expect from Nanotechnology? Bulletin of Moscow State University of Forestry – Forestry Herald, 2012, Vol. 90, No. 7, pp. 13-18.
3. Figovsky O., Beilin D., Adhesional Strength of Joints of Precast Silicate Polymer Concrete Structural Members, Scientific Israel-Technological Advantages, v. 13, no.4, 2011, pp.96-102
4. Figovsky O., Potashnikova R. et al Foamable Photo-Polymerized Composition, Patent US No. US 6,960,619 B2, Nov.1, 2005
5. Figovsky O., Leykin A., Review of Nanotechnology in Israel, Nanoindustry, no. 1(32), pp. 10-14.

Анализ мирового производства и потребления клеев-расплавов. О создании ассоциации Производителей Клеев и Герметиков

*И. К. Хайруллин (ilias.strom.seal@mail.ru)
ФГУП «ВНИИИСтромсырье», г. Москва*

Изложены сведения об истории возникновения и развития производства и применения клеев и герметиков с древнейших времен до наших дней.

Проанализированы преимущества клеев-расплавов (КР), благодаря которым объем их потребления достиг 15-21% мирового производства адгезивов и к 2030 году может достичь величины 30%.

Приведены статистические данные относительно производства КР с использованием в качестве связующего различных по химической природе термопластичных полимеров (сополимеров), смол в различных регионах мира, в том числе, в России, дан прогноз их дальнейшего развития.

Рассмотрены области применения КР по конечным потребителям, а также глобальная динамика роста потребления КР за последние 20 лет.

Отмечено отсутствие систематических исследований рынка производства и потребления клеев и герметиков в России, что необходимо с целью определения приоритетов развития отрасли клеев и герметиков в целом, сырьевых компонентов и оборудования для их производства и применения. Четко выверенные приоритеты и ясность ситуации на рынке клеев и герметиков, кроме всего прочего, способствовало бы привлечению новых инвестиций в экономику России.

Решению многих острых вопросов, стоящих перед отраслью клеев и герметиков, будет способствовать Ассоциация Производителей Клеев и Герметиков России, прошедшая государственную регистрацию в июле 2013 года. Широкое участие в работе Ассоциации всех заинтересованных предприятий, фирм, компаний, научно-исследовательских институтов является залогом успеха в решении этих задач.

Ниже приведены основные цели создания Ассоциации и неполный перечень задач, стоящих перед ней:

- защита и представление общих интересов Производителей клеев и герметиков, сырьевых компонентов и оборудования для их производства в государственных органах, международными организациями и др.;

- разработка общей стратегии и перспективных направлений развития отрасли;

- проведение единой научно-технической политики в отрасли, охране труда и окружающей среды;

- исследование и прогнозирование рынка производства и потребления клеев и герметиков;

- создание единой базы норм и методик испытаний клеев и герметиков и сырьевых компонентов для их производства, гармонизация их с международными стандартами;

- участие в разработке нормативных документов по техническому регулированию, налогообложению, таможенному регулированию и др.;

- содействие коммуникации и обмену информацией между членами Ассоциации, проведение конференций, семинаров, выставок, круглых столов для обсуждения проблем, стоящих перед отраслью и др.

Перспективы создания высокопрочных и эффективных модифицированных полимер-полимерных эпоксидных адгезивов

В.Ф. Строганов (svf08@mail.ru)

Казанский государственный архитектурно-строительный университет, г. Казань

В проблеме адгезии наиболее важными являются два вопроса: формирование и природа адгезионной связи на границе адгезив-субстрат, а также характер и прочность адгезионной связи. При изучении этих вопросов, первый - традиционно относят к теории адгезии и смежным областям физической химии, второй - к физике и механике.

Кратко обобщая теоретические основы адгезии и адгезионных соединений, можно отметить, что одна из первых концепций строилась на дефектности пограничных слоев (ПС) адгезивов, обусловленной наличием примесей на границе раздела «полимер-субстрат». В дальнейшем развитие получили химическая и физическая гипотезы. В химической гипотезе учитывались процессы адсорбции молекул на поверхности субстратов, при которой происходит селективная (избирательная) сорбция компонентов полимерной композиции на активных центрах поверхности субстратов. Установлено, что на структуру ПС влияет значительное количество факторов, начиная со степени смачивания адгезивом субстрата. Согласно физико-химической гипотезе изменение структуры ПС может происходить вследствие стерических эффектов, ограничивающих подвижность макромолекул или их сегментов, в результате ориентирующего влияния твердой поверхности, а также некоторых других факторов.

Кроме изложенных обстоятельств, необходимо иметь в виду, что любая система «адгезив-субстрат» характеризуется не только величиной адгезионной прочности, но и характером разрушения клеевых соединений: когезионное, адгезионное и смешанное. Первые виды разрушения характерны для субстратов с высокой адгезией поверхности (металлы, бетон, керамика и др.), что свидетельствует о существенном вкладе в адгезионную прочность молекулярного строения полимерных адгезивов.

С позиций структурной организации сетчатых полимеров [1-2] известны общие подходы и разработан ряд адгезионных модифицированных систем. В рамках этих подходов обозначены основные требования к химической структуре адгезивов, которые должны определять решение выше обозначенных проблем в обеспечении прочности адгезионных соединений. Среди основных требований следует отметить следующие:

для повышения адгезионной прочности, необходимо дополнительно к сетке химических связей в структуре полимера иметь полярные группы: NH-, -OSO-, -ОН и др., обеспечивающие образование и дополнительный вклад в общую когезионную прочность физической сетки за счет межмолекулярных взаимодействий и водородных связей;

для предотвращения образования слабых пограничных слоев высокополярных субстратов, необходимо в полимерном адгезиве иметь соединения или группы, способные препятствовать избирательной сорбции компонентов адгезива;

для снижения уровня остаточных напряжений, образующихся в процессе формирования и эксплуатации адгезионных соединений, облегчающих протекание релаксационных процессов, необходимо иметь в структуре полимера дополнительные релаксаторы (по сравнению с матрицей немодифицированных полимеров: эпоксидных полимеров (ЭП) и др.) за счет введения эластичных фрагментов сетки (уретановых, гидроксиуретановых и др. аналогичных функциональных групп).

Анализируя указанные причины снижения адгезионной и когезионной прочности эпоксидных полимеров, а также теоретические аспекты, обеспечивающие возможности получения высоких прочностных характеристик, нами рассмотрены варианты полимер-полимерной модификации на основе эпоксидных, циклокарбонатных и аллиловых олигомеров.

Среди взаимно модифицирующих полимерных систем лидирующее положение занимают эпоксиполиуретаны [3-4]. Известно, что полиуретановые полимеры (ПУ), наряду с несомненными достоинствами, обладают и недостатками, обусловленными применением изоцианатов. Альтернативой традиционным является неизоцианатный способ получения ПУ - одного из классов гибридных, по определению Липатова Ю.С., полимеров. При оценке влияния особенностей строения неизоцианатных ПУ нами проанализированы различные варианты взаимодействия ароматических, алифатических и алициклических олигоэфирциклокарбонатов (ОЭЦК) с алифатическими аминами (ДЭТА, ТЭТА, ПЭПА). Установлено, что наиболее эффективными и целесообразными путями модификации аминоксидных полимеров олигоэфирциклокарбонатами являются пути: введения ЦК или ОЭЦК в эпоксиаминные композиции и отверждения ОЭЦК алифатическими аминами. В результате приведенных взаимодействий полимеры формируются при протекании двух основных конкурирующих реакций: «ЦК-амин» с образованием линейных гидроксиуретановых фрагментов, увеличивающих M_c (молекулярную массу сегмента) сетки и «эпоксид-амин» с образованием сетчатого полимера [5]. При исследовании взаимодействия ЦК с первичными аминами установлено, что аминолиз протекает по двум параллельным потокам - некаталитическому ($K_0 = 5.58 \cdot 10^{-4}$ л·моль⁻¹ · мин⁻¹ при 60⁰С и $9.95 \cdot 10^{-4}$ при 80⁰С) и катализируемому двумя молекулами амина ($K_b = 9.92 \cdot 10^{-3}$ л³·моль⁻³ · мин⁻¹, при 60⁰С и $1.14 \cdot 10^{-2}$ при 80⁰С). В реакционной смеси амин способен образовывать ассоциаты с ЦК и самоассоциироваться с образованием шестичленного циклического состояния, о чем свидетельствует и низкая энергия каталитической реакции - $E = 6.8$ кДж/моль.

С понижением температуры реакции и увеличением концентрации амина вклад каталитического потока в общий процесс аминолиза ЦК возрастает. При осуществлении процесса в «массе» (отверждение олигомеров) скорость реакции аминолиза увеличивается, особенно при избытке амина. Изучение систем с различным содержанием модификаторов-ОЭЦК позволило определить ряд особенностей процесса структурообразования (на предгелевой стадии) по сравнению с немодифицированным составом композиции «ЭД-20-ДЭТА»: во-первых, индукционный период, характерный для немодифицированных ОЭЦК эпоксидных композиций, уменьшается при 20% ОЭЦК и исчезает при содержании >20%; во-вторых, увеличивается общая

скорость динамической жесткости системы и сокращается время достижения стеклообразного состояния, что, по-видимому, объясняется не только катализом, но и является следствием увеличения полярности полимерной цепи за счет дополнительного образования гидроксиуретановых групп; в-третьих, при отверждении ЭЦ-композиций происходит заметное уменьшение доли протонов (по данным импульсной ЯМР-спектроскопии) подвижной «фазы» (P_a) с 0.6...0.7 в начальный момент отверждения до 0.25...0.3 в момент стеклования (уровень P_a в эпоксиаминной композиции остается неизменным - 0.5), что указывает на усиление межмолекулярных взаимодействий и ограничение молекулярной подвижности в период до стеклования отверждающейся системы.

Важным фактором при модификации эпоксиполимеров ОЭЦК является их строение. Так при сравнении ароматического ОЭЦК-1 (на основе эпоксидиановой смолы ЭД-20) и алифатического ОЭЦК-2 (на основе эпоксидной смолы ДЭГ-1 - диглицидиловый эфир диэтиленгликоля) установлено, что введение ОЭЦК-1 приводит к резкому сокращению деформационных резервов эпоксидного полимера (несмотря на уменьшение частоты сшивки): σ_p/ε_p без модификатора = 72,5 МПа/2,5%, при 10% ОЭЦК-1 - 42,0/0,8, при 20% - 20,0/0,3. Совершенно иная картина при введении ОЭЦК-2: при 10% - 82,5/2,3, при 20% - 88,3/4,4.

Сравнительная оценка адгезионной прочности пограничных слоев проводилась методами ИК-спектроскопии поглощения и МНПВО: для немодифицированной композиции количественное значение степени конверсии в блоке составило 72%, а в пограничном слое - 36%, а при модификации ОЭЦК-2 значения α близки - 72 и 62%, соответственно. Полученные данные позволяют понять причины повышения адгезионной прочности, а результаты исследований аминолиза ЦК-представить возможный механизм упрочнения пограничных слоев, который заключается в том, что уже на первых минутах совмещения олигомеров с аминным отвердителем в композиции образуется значительное количество уретановых групп. Эти группы способны блокировать активные центры твердой поверхности субстратов при нанесении на них адгезива, что препятствует избирательной сорбции эпоксидных олигомеров и образованию слабых пограничных слоев. Рассмотренный вариант модификации эпоксиаминных композиции реакционноспособными алифатически-

ми ОЭЦК позволяет в 1,5-2,5 раза повысить деформационные прочностные и адгезионные характеристики эпоксидных полимеров.

Наряду с аминным отверждением нами рассмотрен вариант ангидридного отверждения при получении эпоксиаллиловых полимеров путем модификации эпоксидиановых олигомеров (ЭО) сложноэфирными аллиловыми блоколигомерами (АО) [6]. Формирование структуры ЭАП определяется условиями отверждения олигомеров (ЭО и АО) по независимым механизмам с образованием взаимопроникающих структур (ВПС). Степень взаимопроникновения и химическое строение олигомеров определяют диапазон прочностных - когезионных и адгезионных характеристик получаемых ЭАП.

Взаимное проникновение сеток различной природы стерически препятствует достижению полной конверсии реакционноспособных функциональных групп, следствием чего является взаимный пластифицирующий эффект [7], проявляющийся в снижении температуры стеклования (T_c) от 120 (для гомополимеров) до 45-65⁰С. Описанный эффект одновременно обуславливает понижение модуля высокоэластичности (E_v), эффективной плотности сшивки (ν_c) и увеличение $\tau_{сдв.}$ с 14-19 МПа до 25-26,5 МПа и $\sigma_{ро.}$ с 28-31 МПа до 46-64 МПа.

Как отмечалось выше, в проблеме обеспечения прочности адгезионных соединений важным является предотвращение образования слабых пограничных слоев в процессе избирательной сорбции (ИС) компонентов адгезива. Нами процесс ИС контролировался по содержанию функциональных групп в процессе отверждения эпоксиаллиловых композиций 50:50 и 70:30 мас.ч. по данным ИК-спектроскопии поглощения и МНПВО при 20±2⁰С и последующем доотверждении при 120⁰С/1 час. Исследования эффекта избирательной сорбции эпоксиангидридной составляющей эпоксиаллиловой композиции показали, что конверсия функциональных групп (α) существенно зависит от вида ангидридного отвердителя: малеинового (МА) или изо-МТГФА. В случае применения МА (композиция: ЭД-20-МА+АО-1-ПДК) значение α в пограничном слое составляет 18-20%, а в блоке 40-45%. Отверждение данной композиции в течение 20±2⁰С/3 суток значений α в ПС и блоке не изменяет. Однако применение ускорителя ангидридного отверждения УП-606/2 при том же режиме позволяет ускорить процесс и обеспечить полное отверждение. В случае отсутствия ускорителя УП-606/2 полное отверждение достигается только с увеличением температуры: при режиме 120⁰С/4 часа + 150⁰С/4 часа.

Другим вариантом увеличения конверсии функциональных групп является применение жидкого отвердителя изо-МТГФА: в композиции с ускорителем при $20\pm 2^{\circ}\text{C}/1$ сут. конверсия достигает значений до 80%, а без ускорителя – до 60-65 %. Следует заметить, что изменение содержания функциональных групп в поверхностном слое протекает более ускоренно, чем в блоке. Доотверждение при $120^{\circ}\text{C}/2-4$ часа обеспечивает полное расходование функциональных групп.

При каталитическом отверждения комплексом трехфтористого бора с УП-605/3р эффект сорбции проявляется в значительной степени при соотношении олигомеров 50:50 мас.ч. и 70:30 мас.ч. Применение более активного отвердителя BF_3 с УП-605/1 р существенно ускоряет отверждение, как в поверхностном слое, так и в блоке – до 70-80 % за 3 суток.

Выполненные исследования показали [8], что применение олигомеров в полимерных эпоксиаллиловых системах, содержащих общий эпоксидиановый структурный фрагмент, оказывает положительное влияние, очевидно, по причине сближения (выравнивания) их сорбционной активности. Использование катализаторов, отвердителей, температуры отверждения позволяет регулировать скорость процессов отверждения, изменение молекулярной подвижности фрагментов формирующейся сетки, что увеличивает превращение функциональных групп в пограничных слоях на 20-40 % и более. Рассмотренные факторы в наибольшей мере ответственны за адгезионную прочность, что и подтверждают полученные высокие адгезионные и когезионные характеристики: $\sigma_{p.o.} = 60-75$ МПа, $\tau_{с.дв} = 25-30$ МПа.

Таким образом, рассмотренные примеры показали, что полимер-полимерная модификация является весьма эффективным методом для решения задач в устранении негативных причин снижающих прочность клеевых полимерных соединений.

Литература

1. Иржак В.И., Розенберг Б.А., Ениклопян Н.С. Сетчатые полимеры (синтез, структура, свойства). – М.: Наука, 1979. – 248 с.
2. Иржак В.И., Розенберг Б.А. Особенности кинетики формирования сетчатых полимеров// Высокомолек. соед. , 1985. – т.27А. - №9. – С. 1795-1808.
3. Омельченко С.И., Кадурина Т.И. Модифицированные полиуретаны. – Киев, 1983. – 228 с.

4. Кадурина Т.И., Омельченко С.И., Строганов В.Ф. Эпоксиполиуретановые системы: Обзор. – М.: НИИТЭХИМ, 1983. – 28 с.
5. Строганов И.В., Строганов В.Ф. Клеи. Герметики. Технологии, 2005. - №7. – С. 12-17.
6. Строганов В.Ф., Строганов И.В., Савоськин В.М. Клеи. Герметики. Технологии, 2012. - №1. – С. 2-5.
7. Строганов В.Ф., Михальчук В.М., Зайцев Ю.С., Маклаков Л.И., Липатов Ю.С. Взаимная пластификация полимер-полимерных систем с высокой удельной функциональностью/Докл. АН СССР, 1987. – т.292, №3. – С. 670-673.
8. Строганов В.Ф. Клеи. Герметики. Технологии, 2012. - №4. – С. 5-8.

Исследование природы адгезионных связей в эпоксикаучуковых соединениях

¹*В.В. Сытов, ²В.И. Веттегрень, ²В.А. Савицкий, ²И.П. Щербаков,*
²*Р.И. Мамалимов (Victor.Vettegren@mail.ioffe.ru)*
¹*ФГУП «СКТБ «Технолог», г. Санкт-Петербург*
²*ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, г. Санкт-Петербург*

Несмотря на то, что эпоксидные клеи широко используются для склеивания металлов, природа адгезионной связи между клеем и металлом остается слабо изученной. В данной работе описаны результаты исследований, направленных на проверку гипотезы об образовании двойного электрического слоя и диффузного слоев [1,2] между клеем КВС-31 (блоксополимер эпоксидной диановой смолы, отвержденной аминными отвердителями, и низкомолекулярного бутадиеннитрильного каучука с концевыми карбоксильными группами) и сталью 3. С этой целью измеряли электрохимический потенциал и проводимость эпоксидной смолы и смеси смолы с отвердителем. Было проведено 2 серии измерений. В первой - одну из стальных пластинок опускали в сосуд со смолой, где ее выдерживали в течение часа. За это время между пластинкой и смолой устанавливалось равновесие. Затем в этот же сосуд опускали вторую пластинку на расстоянии 0,1 – 0,2 мм от первой и измеряли разность потенциалов между ними. Во второй серии - на вторую пластинку наносили свежеприготовленную смесь смолы и отвердителя, и закрывали ее мембраной, препятствующей обмену молекулами смеси и смолы, но пропускаю-

щей ионы Fe^{2+} . Затем ее опускали в сосуд, где уже была выдержана в смоле первая пластинка, и измеряли разность потенциалов. Оказалось, после опускания второй пластины между ней и первой пластиной всегда возникала разность потенциалов $\sim 100 - 160$ мВ. С течением времени она уменьшалась из-за протекания электрического тока через смолу. Существование разности потенциалов является прямым доказательством предположения об образовании около пластин стали 3 двойного электрического и диффузного слоев. Чтобы оценить их суммарную толщину, меняли расстояние между пластинами и измеряли проводимость раствора железа в смоле. Оказалось, что, когда расстояние достигало ~ 200 мкм, проводимость резко уменьшалась и стремилась к нулю. Это дает приблизительную оценку толщины суммарной толщины – 100 - 200 мкм.

Согласно современным представлениям, ионы Fe^{2+} , проникшие в клей до его отверждения, должны образовывать координационные соединения с ароматическими кольцами. Чтобы их обнаружить, были получены и проанализированы фотолюминесцентные и инфракрасные спектры слоев смолы и клея, толщиной около 100 мкм, до и после нанесения их на поверхность образцов из стали. В спектрах фотолюминесценции отвержденного клея на поверхности стальной пластинки наблюдали появление интенсивной полосы $\sim 2,9$ эВ, соответствующей $\pi^* \rightarrow \pi$ переходу в ароматическом кольце клея, образующем координационную связь с ионами Fe^{2+} . В инфракрасных спектрах поглощения клея на поверхности стальной пластинки все полосы, соответствующие колебаниям ароматического кольца, смещены в сторону высоких волновых чисел. Это смещение объяснено образованием координационного соединения между ионами Fe^{2+} и ароматическими кольцами, входящими в состав молекул клея.

Таким образом, описанные результаты показывают, что адгезионная связь между сталью и клеем состоит из двойного электрического и диффузного слоев, причем последний содержит координационные соединения между ионами Fe^{2+} и ароматическими кольцами в молекулах клея.

Литература

1. Скорчеллетти, В.В. Теоретическая электрохимия. – Л.: Госхимиздат, 1959. - 608 с.
2. Delahay, P. Double layer and electrode kinetics. - N.Y.: John Wiley & Sons, 1965. -321 p.

Не только клеи влияют на свойства клеевых соединений

Г. В. Комаров (komgv@bk.ru)

*Российский государственный технологический университет
им. К. Э. Циолковского, «МАТИ», г. Москва*

Уже много лет читаем в многочисленных публикациях: «Клеевые соединения заменяют сварные соединения». Может сложиться мнение, что они более привлекательные и простые, чем сварные соединения. Но считать их таковыми не всегда правильно. На практике приходится преодолевать большие трудности, чтобы получить высококачественное клеевое соединение. Тот факт, что в мире разработано более 10000 рецептов клеев, указывает, что добиться желаемого результата часто пытаются путем создания новых клеев. Несмотря на то, что каждая новая разработка клея представляет собой шаг вперед в придании ему новых технологических свойств (вязкости, скорости отверждения, сохранности, липкости и т.д.) или материалу клеевой прослойки повышенных характеристик (силы адгезии, прочности, термостойкости и т.д.), этот путь решения проблем получения клеевых соединений однобокий. Оценивая качество клеевого соединения, следует помнить, что оно зависит от трех факторов: адгезионного взаимодействия, свойств клеевой прослойки и свойств соединяемого материала. Уже одного перечня указанных факторов достаточно, чтобы считать клеевые соединения не простыми заменителями сварных и механических соединений. Когда основным критерием качества клеевого соединения служит прочность, то требуется учитывать подходы механики нагружения и не склоняться к объяснению высокой или низкой прочности клеевого соединения только с позиции адгезионного взаимодействия, чему в некоторых работах до сих пор уделяется основное внимание. В технологии склеивания важнейшую роль играет подготовка поверхностей. Считается, что если клеевое соединение в исходном состоянии имеет низкую прочность, то причину этого нужно искать в неудовлетворительной подготовке поверхностей или (в случае соединения полимерных материалов) в несогласованности соотношения поверхностных энергий материала клеевой прослойки и субстрата.

В докладе предполагается отметить современные способы подготовки поверхностей различных материалов перед их склеива-

нием. Вместе с тем в технологии склеивания нет второстепенных операций. Важную роль играет также нанесение клеев и формирование клеевой прослойки. Современной тенденцией в области клеевых соединений стало расчетное прогнозирование их прочности, чему отечественные специалисты уделяют меньшее внимание по сравнению с зарубежными учеными.

Состояние производства и потребления эпоксидных смол и отвердителей в России

*В. А. Бобылев (bobylev@chimex.sp.ru), Е. А. Филатова
ЗАО «Химэкс Лимитед», г. Санкт-Петербург*

Мировое производство эпоксидных смол превышает 2 миллиона тонн и активно развивается главным образом за счет строительства новых мощностей в азиатском регионе. Из них 85% составляют смолы на бисфеноле А, около 5% - смолы на бисфеноле F и новолачные, остальные 10% - огромный ассортимент активных разбавителей на основе алифатических гликолей, специальных смол конструкционного назначения, бромированных и т.д. Единичная мощность вновь создаваемых производств диановых смол 30-40 тыс.т. в год. Производство в России диановых смол отечественных марок в 2011 г составило около 6 тыс. т. в год. Активные разбавители выпускают ЗАО «Макромер» (Владимир), «Химэкс Лимитед» (Санкт-Петербург) и др. более мелкие производители. Конструкционные смолы производят ЗАО «Химэкс Лимитед» (Санкт-Петербург) и «Дорос» (Ярославль). Основная масса потребляемых смол в объеме, который мы оцениваем в 28-30 тыс.т.в год – импортные (Nan Ya, Kukdo Chemical Co, Dow Chemical, Hexion Specialty Chemicals, Spolchemie). Основные потребители: лакокрасочная, электротехническая промышленность, строительство (наливные полы и адгезивы), гражданская инженерия и судостроение, производство стеклопластиковых труб, бестраншейный ремонт коммуникаций.

В качестве отвердителей эпоксидных смол холодного отверждения используются алифатические и ароматические амины и их аддукты и производные: полиамидамины, основания Манниха и др. Отметим, что широко использовавшиеся ранее в чистом виде этиленовые амины в настоящее время нигде в мире, кроме РФ

практически не применяются. Выпуск полиэтиленполиаминов ОАО «Уральская химическая компания» (Нижний Тагил) и ОАО «Каустик» (Стерлитамак) в значительных объемах продолжается, так же как и отвердителя АФ-2 на ОАО Котласский химзавод (Коряжма). В России все более широкое распространение получают полиоксипропиленамины (Huntsman), смесевые отвердители на основе изофорондиамина, 1,2-диаминоциклогексана, триметилгексаметилендиамина, основания Манниха на основе фенола растительного происхождения. В качестве отвердителей горячего отверждения применяют ангидриды дикарбоновых кислот, обычно с добавкой каталитического ускорителя, третичные амины, аддукты на основе имидазола, комплексы трехфтористого бора. Для отверждения порошковых красок широко используют дициандиаמיד, полифенольные системы. Большой ассортимент традиционных и современных рецептур предлагают ЗАО Химэкс Лимитед, Эпитал (Москва) и др. Однако только несколько продуктов из приведенного списка производится в России, например, Бензамин Н и Полиамин, относящиеся к группе ароматических аминов, выпускает ОАО Химпром (Новочебоксарск).

Применение методов термического анализа для изучения свойств терморезистивных полимерных материалов

*Т. И. Ветрова, Д. К. Пронькин (ngb@netzsch.ru)
Филиал ООО «Нетч-Герэтебау ГмбХ» (Германия)
Россия, г. Москва*

Разработки, производство и внедрение функциональных материалов оказывают глубокое влияние на нашу экономику в таких областях, как создание и производство электроники, в энергетическом комплексе, в медицине и окружающей среде, биотехнологиях и информационных технологиях. Возможность проведения комплексного исследования свойств терморезистивных полимерных материалов, адгезивов, клеев, композиционных материалов позволяет создать принципиально новый продукт с уникальными и заданными свойствами. В настоящее время методы термического анализа успешно применяются для определения фазовых переходов, термохимических реакций, газовой адсорбции и десорбции, теплопроводности.

Одним из основных методов термического анализа, который широко используется для изучения свойств материалов, является метод Дифференциальной сканирующей калориметрии. На рисунке 1 показана кривая процесса отверждения уретан-эпоксидной смолы полученная на приборе DSC 204 *F1* Phoenix[®]. Кинетика данного процесса была исследована с помощью программного обеспечения NETZSCH Thermokinetics[®] (Рисунок 1).

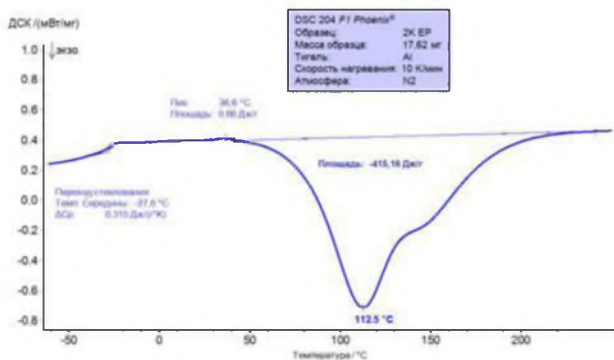


Рис. 1 ДСК кривая отверждения уретан-эпоксидной смолы

При нагревании образца наблюдается скачек на ДСК кривой при температуре минус 27,6°C, соответствующий переходу стеклования. При дальнейшем нагревании наблюдается большой экзотермический эффект, связанный с процессом отверждения уретан-эпоксидной смолы (температура пика 112,5°C).

Проведены несколько экспериментов с разными скоростями нагревания. При помощи кинетического программного обеспечения подбиралась модель, описывающая данный тип реакции отверждения, затем получали зависимость степени превращения от времени протекания реакции (Рисунок 2).

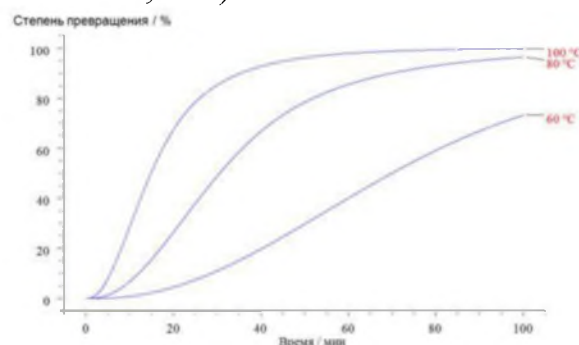


Рис. 2 Зависимость степени превращения от времени

Таким образом, при помощи метода ДСК возможно смоделировать реальный процесс. Это позволяет без проведения большого количества дорогостоящих экспериментов определить оптимальные условия процесса отверждения.

Механические свойства термореактивных полимеров, как до процесса отверждения, так и после него можно исследовать при помощи термомеханических методов анализа.

На Рисунке 3 показан результат исследования порошковой краски на предмет влияние условий отверждения на свойство конечного материала. Эксперимент проводился на приборе динамического механического анализа модели DMA 242 *E* Artemis[®].

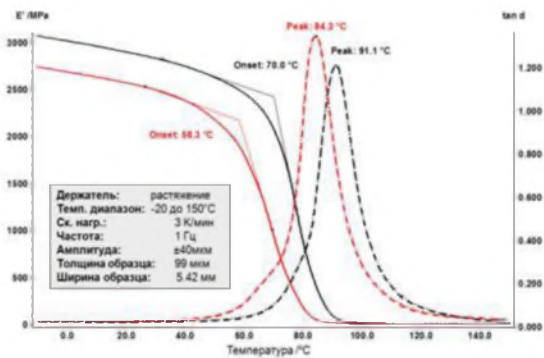


Рис. 3 ДМА измерение образца порошковой краски

Измерение температуропроводности и теплопроводности методом лазерной вспышки является быстрым и точным методом для определения свойств и структурных изменений многих материалов, в том числе полимеров, а также жидкостей и расплавов. Существует возможность измерения теплопроводности армированных материалов или модифицированных углеродными нанотрубками.

На Рисунке 4 показан результат проведения эксперимента определения теплопроводности жидкого адгезива, а также исследования влияния процесса отверждения на теплопроводность образца.

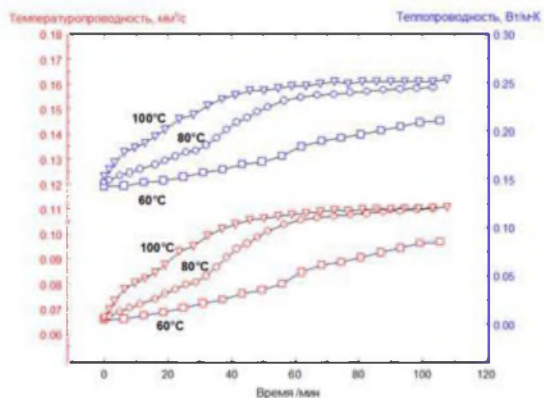


Рис. 4 Определение теплопроводности жидкого адгезива

Установлено, что если проводить отверждение в изотермических условиях при температуре 160°C, то модуль упругости отвержденного полимера выше, чем у полимера, отвержденного при температуре 130°C.

Эксперимент проводился в изотермических условиях при температурах 60°C, 80°C и 100°C. Установлены зависимости изменения температуропроводности и теплопроводности от времени отверждения жидкого адгезива и от температуры. Показано, что при изотерме 60°C происходит плавное увеличение теплопроводности. Напротив, при изотерме 100°C изменение теплопроводности адгезива происходит скачком.

На графике видно, как после 40-й минуты не происходят изменения теплопроводности, что свидетельствует о завершении процесса отверждения образца (изотермические условия при 100°C).

Таким образом, совокупность методов термического анализа и методов определения теплофизических свойств, дают разнообразную информацию о свойствах функциональных и модифицированных полимерных материалов. Определение характеристик даёт информа-

цию о термических свойствах, характере процесса, стабильности, поведении в заданных условиях.

Состояние сырьевой базы и возможное будущее отрасли производства герметиков и клеев

С. А. Гладков

ПО «САЗИ», г. Люберцы Московская обл.

Ситуация с производством сырья для массового и крупно-серийного производства герметиков в настоящее время в России может быть описана следующим образом.

1. Качество как декларируемый производителем уровень потребительских свойств. Практически всё предлагаемое отечественной промышленностью сырье имеет значительно более широкие допуски технических показателей в сравнении с импортом, что создает технологическую и экономическую «фору» тем, кто использует иностранное сырье. Кроме того, очень часты случаи отсутствия корреляции технических показателей, используемых для определения качества сырья, с требуемыми свойствами сырья.

2. Качество как соответствие выпускаемых партий продукции требованиям технической документации на нее. Уровень регистрируемых нашим входным контролем отклонений величин технических показателей сырья от требований ТУ или других документов нормирующих документов для отечественного сырья «зашкаливает» - применение такого сырья ставит нас в зависимость от внимательности персонала входного контроля и наличия «страховых запасов» сырья, что с точки зрения современных «взаимозависимых» методов построения отношений «покупатель-продавец» просто недопустимо по уровню рисков и требований к эффективности для нашей компании.

3. Открытость поставщиков для проведения валидационных инспекций с нашей стороны. Значительное количество предприятий нашей страны, кому мы предлагали проведение у них такой инспекции, отказывало нам в этом по разным предлогам, несмотря на декларирование наличия у них системы управления качеством. Были предприятия, где представления об управлении качеством находятся на таком уровне, что после посещения их производств мы были вынуждены приостановить использование их продукции в своем производстве. Следует отметить, что ни одна иностранная компания не отказалась предъявить нам систему управления качеством в действии и по-

сле замечаний к ней с нашей стороны приняла меры по устранению их с предложением повторной валидации.

4. *Устойчивость поставок сырья от отечественных производителей.* Отечественные поставщики сырья зачастую настолько невнимательны к условиям договоров, которые они заключают с покупателями, что в результате не могут обеспечить выполнение графика поставок по «объективным» причинам: срыв по собственной сырьевой базе, неустойчивая технология для взятых на себя обязательств, недостаточность оборотных средств, отсутствие квалифицированного персонала, даже такие причины, как распутица на дорогах и недостаточная площадь складов готовой продукции на заводе. Но при непредвзятом рассмотрении этих «веских причин» они все сводятся к одной – пренебрежение интересами покупателя.

5. *Цена.* Это пресловутое преимущество отечественного производителя в сравнении с импортом всё более теряет свою актуальность. Стремительное снижение объемов производства и другие причины все чаще сводят на нет разницу цен. А с учетом уже сказанного экономика переработчиков этого сырья оказывается существенно «здоровее» при использовании импортного продукта.

6. *Остановки производителей сырья и прекращение деятельности.* За последние 5-7 лет нами зафиксированы остановки десятков предприятий, традиционно производивших сырье для нашей отрасли. К сожалению, среди них есть незаменимые. Это уже приводит к срывам поставок даже не в наших договорах, а в договорах наших покупателей.

7. *Внимание руководства страны к этой ситуации.* Даже в случае, когда описанные проблемы касаются интересов государства напрямую (такие случаи в наших договорах есть) его «представители» решают вопросы не эффективно. А в остальных случаях государство и не может принять никаких конкретных действий для обеспечения жизне- и конкурентоспособности отрасли – думаю, что подобное происходит во всех или многих отраслях.

8. *Что делать?* При отсутствии воздействия на ситуацию отечественные поставщики сырья с большой вероятностью уже в обозримом будущем проигрывают, а наша отрасль теряет независимость. Надо в первую очередь организовываться, чтобы увеличивать свое влияние ради защиты своих интересов. Я полагаю, что описанная мной проблема – единственная проблема, которую мы с вами можем решать вместе и не сможем решить порознь. И при этом не можем не

решать ее, так как она, по сути – проблема выживания и развития нашей отрасли.

Реакционноспособные клеевые и герметизирующие материалы на акрилатной основе

Д. А. Аронович, З. С. Хамидулова, А. Ф. Мурох, А. П. Синеоков
(*niip@kis.ru*)

ФГУП «НИИ полимеров», г. Дзержинск

Акриловые клеевые и герметизирующие композиции, отверждающиеся при окружающих температурах по свободно-радикальному механизму, находят широкое применение в разнообразных областях техники для фиксации, герметизации, прочного склеивания механических соединений, работающих в жестких условиях эксплуатации. Отличительными свойствами таких материалов является длительная жизнеспособность при хранении и быстрое отверждение в зазорах между соединяемыми субстратами с образованием прочного, химически и термически стойкого полимера.

В докладе рассмотрены разработанные в НИИ полимеров им. акад. В. А. Каргина анаэробные клеевые и герметизирующие материалы, применяемые при стопорении и уплотнении резьбовых, цилиндрических и фланцевых соединений, термоотверждаемые составы для герметизации литья, сварных швов и ремонта паропроводов, УФ-отверждаемые адгезивные композиции и составы для покрытий кварцевых оптических световодов, клеевые материалы, отверждающиеся при отрицательных температурах. Рассмотрено влияние олигомерной основы, функциональных добавок, иницирующих и стабилизирующих систем на скорость отверждения, стабильность композиций и физико-механические характеристики отвержденных материалов. Приведены свойства и примеры эффективного применения реакционноспособных клеевых и герметизирующих материалов.

Литература

1. Синеоков А.П., Аронович Д.А., Мурох А.Ф., Хамидулова З.С. // Пластич. массы. 2007. № 6. С. 26-31.
2. Аронович Д.А., Мурох А.Ф., Синеоков А.П. //Пластич. массы 2006. № 6. С. 37-42.

3. Синеоков А.П., Аронович Д.А., Мурох А.Ф., Хамидулова З.С., Князев Е.Ф. // Клеи, герметики, технологии. 2007. № 8. С. 17-21.
4. Синеоков А.П., Аронович Д.А., Хамидулова З.С., Мурох А.Ф. // Клеи, герметики, технологии. 2012. № 1. С. 10-17., № 2. С. 13-21.
5. Синеоков А.П., Аронович Д.А., Мурох А.Ф. // Клеи, герметики, технологии. 2010. № 9. С. 29-32.
6. Аронович Д.А., Мурох А.Ф., Синеоков А.П. // Клеи, герметики, технологии. 2009. № 5. С. 9-12.
7. Аронович Д.А., Ветрова А.М., Рогачева И.П., Хамидулова З.С. // Пластич. массы 2009. № 12. С. 23-25.
8. WO 2005049755
9. WO 2005049756
10. Пат.2327723 РФ 2008.
11. Пат.2374290 РФ 2009
12. Пат.2381409 РФ 2010

Рецептуростроение адгезионных композиций на основе бутадиен-стирольных термоэластопластов

Л. Р. Люсова, Т. Н. Дорохова (luslr@mail.ru)

***Московский государственный университет тонких
химических технологий имени М. В. Ломоносова, г. Москва***

Сегодня проблема разработки и создания адгезивов на основе винилароматических термоэластопластов (ТЭП) различного назначения достаточно актуальна для России. Основная масса производимых в нашей стране эластомерных клеев до сих пор изготавливается на основе хлоропреновых каучуков (ПХ). Собственного производства ПХ у России нет, а ведущие зарубежные производители постепенно уменьшают объемы его выпуска в связи с экологической небезопасностью.

Ведущие мировые производители адгезивов выпускают большое количество клеев на основе ТЭП различного назначения. В России же сегодня несколько заводов производят только мебельные клеи. И здесь возникает большое количество трудностей, связанных как с выбором нужной марки ТЭП из огромного ассортимента, представляемого импортными производителями, так и с подбором рецептурно-технологических факторов.

Проводимые ранее немногочисленные работы по изучению свойств адгезивов на основе винилароматических ТЭП, посвящены в основном исследованию влияния на их технологические и эксплуатационные свойства отдельных модифицирующих добавок, отдельных растворителей и некоторых особенностей строения ТЭП, позволяют сегодня исследователю только эмпирическим путём создавать клеевые композиции на их основе.

Целью настоящей работы является обоснование принципов выбора бутадиен-стирольных термоэластопластов с оптимальной структурой и рецептурно-технологических параметров, которые обеспечивают технологические, адгезионные и эксплуатационные характеристики клеев, в том числе повышенную теплостойкость, и удовлетворяющих требованиям современной техники с целью расширения областей их применения.

Для достижения этой цели были поставлены следующие задачи:

- Исследование основных структурных параметров, влияющих на физико-химические, технологические, прочностные и адгезионные свойства бутадиен-стирольных термоэластопластов (БСТЭП) клеевого назначения.

- Выявление связи «структура - адгезионные свойства» исследуемых марок ТЭП.

- Исследование растворимости БСТЭП в индивидуальных растворителях и их смесях. Изучение растворителя как рецептурного фактора, влияющего на комплекс технологических, адгезионных свойств клеев и эксплуатационных свойств клеевых соединений.

- Модификация исследуемых композиций с целью регулирования процессов химического и физического взаимодействия на границе раздела адгезив-субстрат за счет использования промоторов адгезии различного действия.

Проведено исследование различных БСТЭП клеевого назначения, представленных на российском рынке, и установлены принципиальные различия в структуре отечественных и импортных БСТЭП.

На основании данных комплексного исследования структуры БСТЭП клеевого назначения установлена связь «структура ТЭП - адгезионные свойства».

Изучено влияние термодинамического качества растворителя на реологические и адгезионные свойства растворов БСТЭП, а также на физико-механические свойства полученных из них плёнок.

Предложены способы повышения теплостойкости клеев из БСТЭП.

Результаты проведенного исследования позволили разработать рекомендации по выбору типов БСТЭП и способов модификации адгезионных композиций на их основе в зависимости от предъявляемых требований.

Развиты представления о растворимости БСТЭП в растворителях, применяемых в производстве адгезивов, которые могут послужить основой для создания и выпуска новых типов эластомерных клеев различного назначения.

Предложены новые способы повышения теплостойкости клеевых соединений с применением клеев из БСТЭП, что позволяет расширить области их применения.

Разработаны эластомерные клеи для применения в мебельной и обувной промышленности, имеющие эксплуатационные показатели, на 40-50% превосходящие существующие импортные аналоги. Разработанная клеевая композиция для мебельной промышленности может являться альтернативой клеям из полихлоропрена с преимуществом по эксплуатационным и экономическим показателям.

По результатам работы получен патент RU 2463328 C2, МПК C09J. Клеевая композиция. Бюлл. изобр. – №28. – 10.10.2012.

Разработка конструкционных и функциональных клеев на основе эпоксидных смол с активными разбавителями

С. Н. Гладких, А. И. Вялов, А. С. Шестаков, Д. В. Шохорова
ОАО «Композит», г. Королев

В ОАО «Композит» для изделий ракетно-космической техники разработаны широкий ассортимент клеев на основе эпоксидных смол, модифицированных активными разбавителями – продуктами типа Лапроксид и Лапролат, выпускаемыми в ООО «НПП «Макромер» [1]. В зависимости от функциональности, молекулярной массы модификаторов и их содержания в композиции получены клеи с разной степенью эластичности: конструкционные с высокой адгезионной прочностью соединений из алюминиевого сплава не менее 15 МПа на сдвиг, с относительным удлинением при растяжении 5 – 12 % и клеи-герметики с относительным удлинением

до 70 %. На основе эпоксидных диановых смол, модифицированных разбавителями Лапроксид получены конструкционные клеи, устойчивые к вибрационным и ударным нагрузкам, работоспособные при температурах от минус 196 до +125 °С (кратковременно до 200 °С), а самый эластичный из них клей ЦМК-12 обеспечивает высокие прочности клеевых соединений на расслаивание, отдир, отслаивание, соизмеримые с прочностями соединений, выполненных на клеях на основе каучуков.

Введение Лапроксидов в качестве разбавителей [2, 3] положительно влияет также на повышение адгезионных характеристик клеев, поскольку низкая вязкость разбавителей улучшает их смачивающую способность, что является одним из важнейших факторов, определяющим взаимодействие на границе раздела фаз полимер–твердое тело. Применение низковязких разбавителей в больших количествах позволяет получать высоконаполненные клеевые композиции со специальными свойствами (токо-, теплопроводящие) и хорошей технологичностью. Так на основе смолы ЭД-22, модифицированной ди- и трифункциональными Лапроксидами разработан теплопроводящий клей ЦМК-ТП, содержащий отечественный гексагональный нитрид бора, с коэффициентом теплопроводности $1,8 \div 2,5$ Вт/ м·К и высокими адгезионными характеристиками соединений из алюминиевого сплава прочностью при отрыве не менее 15,0 МПа, при сдвиге не менее 10,0 МПа. Так как этот клей является тикструпным пастообразным, то для склеивания элементов микросборок (кристаллов кремния с размерами от 2 до 5 мм и т.д.) в электронике был разработан низковязкий конструкционный теплопроводящий клей КТК на основе одних продуктов Лапроксид и низковязких отвердителей. Этот клей с коэффициентом теплопроводности $1,8 \div 2,5$ Вт/ м·К, прочностью при сдвиге не менее 9,0 МПа легко наносится на элементы ЭРИ, позволяет проводить склеивание с минимальным давлением.

На основе эпоксидных и эпоксифенольных смол, модифицированных разбавителями, с добавками токопроводящих наполнителей разработаны токопроводящие клеи с высокой проводимостью: двухкомпонентные ЭТК-6, ЭТК-10, ЭТК-15, работоспособные от минус 196 до $120 \div 150$ °С, ТТК, работоспособные до 200-250 °С и однокомпонентный ЭТК-7 с латентным отвердителем. В последнее время проводятся

экспериментальные исследования (в т. ч. с применением термомеханического анализа) по разработке вибро-, ударопрочных конструкционных клеев холодного отверждения с повышенной прочностью при температурах 100-150°C (на сдвиг не менее 5,0МПа), тогда как практически на всех отечественных конструкционных клеях холодного отверждения прочность при этой температуре - 1,5-2,5 МПа.

Литература

1. Потапочкина И.И., Короткова Н.П., Тарасов В.Н., Лебедев В.С. // Клеи. Герметики. Технологии. 2006. № 7. С.14–17.
2. Кольцова Т.Я., Акутин М.С., Яковлева Р.А., Кузнецова В.М. // Пласт. массы . 1986. №1. С.36–38.
3. Кузнецова В.М., Яковлева Р.А., Лебедев В.С., Дубинская Б.Г., Ефанова В.В. // Пласт. массы . 1986. №8. С.23–24.

СЕКЦИОННЫЕ ДОКЛАДЫ

Секция 1 «Клеевые и герметизирующие материалы. Исследования в области адгезии полимеров»

Редокс- и фотополимеризующиеся адгезивы на основе мономер-полимерных растворов

И. А. Новаков, М. А. Ваниев (vaniev@vstu.ru)

Волгоградский государственный технический университет

В докладе обсуждается эффективность совмещения процесса полимеризации с формированием клеевого слоя между поверхностями различных субстратов (металлы, неорганические и органические стекла, резины и пластики, бетон и т.д.). Для такого функционального назначения целесообразно использование растворов полимеров в мономерах. Применяемая методология базируется на принципе: от мономер-полимерного раствора к изделию, когда рост цепей макромолекул совмещен с формированием адгезионного слоя. Показана эффективность адгезионно-активных (мет)акриловых мономеров и полимеризационно-способных ди(мет)акриловых соагентов с целью создания редокс- и фотополимеризующихся адгезивов для технически ценных полимеров, которые в силу своей

химической природы обладают низкой собственной адгезией (фтор- и силоксановые эластомеры, а также др.).

Выявлено, что при формировании адгезивного слоя между сопрягаемыми поверхностями типа резина-металл и резина-резина (когда резина представляет собой вулканизат на основе фторкаучука, а полимеризационно-способным адгезивом является раствор фторкаучука в (мет)акрилатном мономере), благодаря высокой диффузионной активности и склонности такого адгезива к проникновению в приповерхностный слой вулканизата за счет эффекта набухания, при последующей редокс-инициированной полимеризации в приповерхностных слоях вулканизата образуется взаимопроникающая фаза. В результате уровень адгезионного взаимодействия достигает величин порядка 4 МПа при отрыве и около 3,5 МПа при расслаивании. Такие адгезивы рекомендованы для крепления листовых вулканизатов фторкаучуков к металлическому основанию в технологии гуммирования, поскольку они способны достаточно быстро отверждаться без подвода тепла извне и не уступают по химической стойкости самому материалу гуммировочного покрытия.

Показано, что продукты фотоотверждения ряда мономер-полимерных растворов обладают оптической прозрачностью и адгезией к неорганическому стеклу, которая достигает величин порядка 6 – 8 МПа (сдвиг) в зависимости от состава фотополимеризующейся композиции (ФПК). Наряду с высокой скоростью фотополимеризации, эти факторы обусловили возможность применения разработанных композиций в виде заливных ФПК для создания стеклоконструкций типа триплексов. Соединенные заливной ФПК стеклопакеты обладают 94 – 98 % светопропусканием в видимом диапазоне (при длинах волн 440 – 550 нм). В области ближе к ультрафиолетовой части спектра (менее 400 нм) триплекс способен «отсекать» УФ-составляющую солнечного излучения. Эти суммарные качества соответствуют требованиям, предъявляемым к стеклоконструкциям строительного назначения.

В сопоставлении с известными составами ФПК на основе каучук-метакрилатных растворов являются более эффективными. Благодаря наличию эластичной фазы каучука степень безосколочности при ударе, а также характер дефектов после воздействия закаленного металлического шара массой 227 г при его свободном падении с определенной высоты (ГОСТ 27903-88),

соответствуют критериям нормативно-технической документации для ударопрочных, антивандальных и подобных стеклоконструкций.

Одноупаковочные клеи с повышенной стойкостью к ударным нагрузкам на основе эпоксидных олигомеров, модифицированных термопластами

*М. Л. Кербер, В. А. Коротеев, Р. И. Сопотов,
И. Ю. Горбунова (giy161@yandex.ru)*

*Российский химико-технологический университет
им. Д. И. Менделеева, г. Москва*

Эпоксидные смолы широко применяются для получения клеев и связующих. Это обусловлено их хорошей адгезией к большинству наполнителей, широким выбором олигомеров и отвердителей, позволяющих получать материалы с разнообразными свойствами, высокими эксплуатационными характеристиками в отвержденном состоянии.

Известно, что эпоксидные полимеры являются достаточно хрупкими, поэтому широкое распространение получили различные методы их модификации. В последнее время получили распространение термопластичные модификаторы эпоксидных полимеров, добавление которых позволяет существенно повысить прочностные характеристики отвержденных композиций без снижения модуля упругости и температуры стеклования.

При разработке клеевых композиций определяющее значение имеют их физико-механические характеристики. Помимо химической природы компонентов на физико-механические характеристики клеевых составов большое влияние оказывают условия отверждения, которые определяют однородность и плотность пространственной сетки. Поэтому изучение закономерностей процессов отверждения и их математическое описание очень важны при получении материалов с заданными свойствами.

В настоящей работе исследовалось влияние теплостойких термопластов на свойства эпоксидных клеев на основе ЭД-20. В качестве отвердителя использовался дициандиаמיד, являющийся латентным отвердителем. Композиции на его основе обладают хорошими прочностными характеристиками и могут долго храниться без значительного изменения свойств.

Адгезионная прочность клеевых соединений определяется когезионной прочностью самого клея, адгезионной прочностью на границе раздела фаз и внутренними напряжениями на границе раздела фаз. Когезионная прочность обусловлена степенью отверждения и полнотой протекания релаксационных процессов в полимере. Адгезионная прочность при сдвиге клеевых соединений обусловлена как прочностью, так и эластичностью клеевого слоя. Хрупкие композиции, как правило, не дают высоких значений прочности при сдвиге, хотя прочность при равномерном отрыве у них может быть достаточно велика.

Было изучено влияние полиэфиримида, полисульфона и полиэфирсульфона на кинетические закономерности отверждения и эксплуатационные характеристики клеевых композиций. Показано, что введение в эпоксидные олигомеры термостойких термопластов позволяет повысить их адгезионную прочность при сдвиге и при равномерном отрыве. Ударная вязкость модифицированных композиций значительно возрастает.

Температурная зависимость прочности клеевых соединений стали на основе эпоксикачуковых клеев

¹*В. А. Сытов, ¹В. В. Сытов, ²В. И. Веттегрень*
(*Victor.Vettegren@mail.ioffe.ru*)

¹*ФГУП «СКТБ «Технолог», г. Санкт Петербург.*

²*ФГБУН ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, г. Санкт Петербург.*

На построенной в лаборатории установке исследовали температурные зависимости прочности соединений стали 3, склеенных клеями: КДС-19, КВС-31, КГ-1м, К-300 и Криосил в интервале температур – 20 – 430 К. Скорость нагружения ≈ 1 МПа/мин, время до разрушения - $\approx 5-10$ мин.

Часто для прогнозирования разрушения твердых тел используют уравнение Журкова [1,2]. При использованной нами скорости нагружения, его можно записать в следующем виде [3]:

$$\sigma(T) \approx \frac{U_0}{\gamma} - 32 \frac{k}{\gamma} T \quad (1)$$

где $\sigma(T)$ – прочность при температуре T , U_0 - энергия активации разрыва химических связей клея, γ - опытный параметр, связанный со

структурой клея, k - константа Больцмана. Однако опыт показал [3,4], что для исследованных клеевых соединений это уравнение оправдывается только в определенном интервале температур - между T_t и T_b . Ниже T_t прочность не зависит от температуры, а при $T_t > T_b$, наклон температурной зависимости прочности монотонно уменьшается при повышении температуры.

Если воспользоваться уравнением (1), то можно найти значения U_0 и γ . Оказалось, что для всех исследованных клеевых соединений величина U_0 одинакова - $1,2 \pm 0,1$ эВ. В тоже время величина параметра γ варьирует от $1,7$ до $2,8$ нм³, в зависимости от выбранного клея.

Известно, что уравнение Журкова оправдывается, когда тепловая энергия распределена равномерно по всем модам колебаний молекул. Это верно, если температура испытаний $T > T_{ch}/3$, где $T_{ch} = h\nu/k$ - характеристическая температура моды колебаний с частотой ν , h - постоянная Планка. При низких температурах $T < T_{ch}/3$ энергия теплового движения недостаточна, чтобы возбудить колебания с частотой ν , и они отсутствуют. В этом случае в уравнение Журкова вместо температуры вводят квантовую функцию F_q . Тогда уравнение (1) приобретает вид:

$$\sigma_f(T) \approx \frac{U_0}{\gamma} - 32 \frac{k}{\gamma} F_q \quad (2)$$

Функция F_q обладает следующими свойствами: при $T < T_{ch}/3$ $F_q \approx T_{ch}/3$, а при $T > T_{ch}/3$ $F_q \approx T_{ch}/3$ [5]. Это приводит к независимости прочности от температуры при $T < T_{ch}/3$. Наоборот, при $T > T_{ch}/3$ прочность должна уменьшаться пропорционально температуре. Именно так и ведет себя прочность в диапазоне температур от 20 К до T_b : ниже T_t она не зависит от температуры, а при $T > T_t$ - уменьшается пропорционально температуре. Выясним физический смысл температур T_t и T_b . С этой целью, вычислим частоты мод колебаний ν_t и ν_b , которым соответствуют температуры T_t и T_b . Из данного выше определения характеристической температуры имеем $\nu_t = 3kT_t/h$ и $\nu_b = 3kT_b/h$. Анализ литературы [6,7] показал, что значения ν_t соответствуют торсионным, а ν_b - изгибным колебаниям молекул клеев КГ-1М, КВС-31 и КДС-19, деформационным и валентным колебаниям молекул криосила и К-300. Значения частот колебаний этих мод колебаний и задают температуры T_t и T_b .

Рассмотрим теперь область температур выше T_b . Ранее было показано [5], что значение $T_b \approx T_g$, т.е. температуре стеклования

полимеров. Известно, что выше T_g резко возрастает предразрывная деформация и величина γ непрерывно уменьшается во время испытаний на прочность. Это и приводит к уменьшению наклона температурной зависимости прочности, наблюдаемому в эксперименте. Эмпирическое уравнение, описывающее зависимость прочности от температуры в высокоэластическом состоянии имеет вид [3]

$$\ln \sigma \approx \ln \sigma_g - \frac{3kT_g}{U_0} \ln \frac{t_f}{\tau_0} + 3 \frac{T_g}{T}$$

где $\tau_0 \approx 10^{-13}$ с, t_f – время до разрушения. Из этого уравнения следует, что при фиксированной скорости разрушения логарифм прочности должен увеличиваться обратно пропорционально температуре, причем тангенс угла наклона прямой равен $3T_g$ и не зависит от времени до разрушения. Оказалось, что логарифм прочности исследованных клеев действительно уменьшается обратно пропорционально температуре, причем тангенс угла наклона прямых линий равен $3T_g$.

Литература

1. Регель В.Р., Слуцкер А.И., Томашевский Э.Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука 1974. 560 с.
2. Петров В.А., Башкарев А.Я., Веттегрень В.И. Физические основы прогнозирования долговечности конструкционных материалов. СПб.: Политехника. 1993. 475 с.
3. Веттегрень В.И., Башкарев А.Я., Сытов В.А. Температурная зависимость прочности адгезионной связи эпоксикаучуковых клеев со сталями. // Письма в Журнал технической физики. 2004. Т. 30. Вып. 20. С. 42 – 48.
4. Веттегрень В.И., Кулик В.Б., Башкарев А.Я., Лебедев А.А., Сытов В.А. Температурная зависимость прочности адгезионной связи эпоксикаучуковых клеев и полиамидов в высокоэластическом состоянии со сталями. // Письма в Журнал технической физики. 2004. Т. 30. Вып. 3. С. 31 – 37.
5. Bronnikov S.V., Vettegren V.I., Frenkel S. Y. Kinetics of Deformation and Relaxation in Highly Oriented Polymers. // Adv. Polymer Sci. 1998. V. 125, 103 - 148.
6. Chike K.E., Murick M.L., Lyon R.E., Angel S.M. Raman and Infrared studies of an Epoxy Resin. // Appl. Spectroscopy. 1993. V.47. N. 10. P.

1631-1635.

7. Etchepare J., Merian M., Kaplan P. Vibrational normal modes of SiO₂. α and β quartz. // J. Chem. Phys. 1974. V. 60. N. 5. P. 1873-1876.

Теплостойкие эпоксидные связующие – реология, реокинетика

***А. Ю. Зарубина, В. С. Кожевников, А. Н. Трофимов,
И. Д. Симонов-Емельянов (zaroubina@yandex.ru)***

***Московский государственный университет
тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова***

В настоящее время одними из наиболее востребованных материалов являются теплостойкие полимерные композиционные материалы (ПКМ) на основе эпоксидных олигомеров (ЭО) с рабочей температурой более 200°C. Эпоксидные связующие с высокой теплостойкостью (температура стеклования), как правило, имеют и высокую вязкость, что ухудшает пропитку армированного волокнистого наполнителя при создании ПКМ. Для снижения вязкости в состав связующего вводят жидкие отвердители, растворители и активные разбавители, однако их введение сопровождается снижением температуры стеклования ($T_{ст}$) полимерной матрицы. Таким образом, создание технологичных, теплостойких полимерных связующих является достаточно сложной оптимизационной задачей.

Объекты исследования: полифункциональный ЭО на основе глицидиловых производных многоатомных спиртов, активный разбавитель на основе глицидилового эфира, который вводили в количестве 10 - 40 масс. % и отвердитель - ароматический диамин, использованный для достижения высокой температуры стеклования эпоксидной матрицы

Получены данные о влиянии активного разбавителя на реологические и реокинетические свойства термостойких композиций на основе ЭО. Рассчитаны энергии активации вязкого течения для композиций ЭО. Найдены значения температуры стеклования ($T_{ст}$) и деструкции ($T_{д}$).

Установлено, что композиции на основе ЭО обладают низкой вязкостью (до 0,08 Па·с), которая гарантирует хорошую пропитку связующим волокнистых наполнителей. Время гелеобразования композиции ЭО + отвердитель составляет 60 мин при 140°C, а с введением 40 масс. % активного разбавителя оно возрастает на 25 %, что достаточно для проведения технологической стадии отверждения.

При содержании активного разбавителя 10-20 масс. % T_d композиций ЭО практически не снижается и составляет 340-345°C, а $T_{ст}$ повышается с 240 до 280°C при температуре отверждения 180°C, что является технологическим достижением для создания теплостойких ПКМ на основе эпоксидных связующих.

Таким образом, разработаны технологичные полимерные связующие на основе ЭО и активных разбавителей с низкой вязкостью и с температурой стеклования не ниже 270°C и температурой деструкции 340°C.

Микроструктура отвержденных эпоксидных связующих

В. А. Нелюб (mail@emtc.ru)

МГТУ им. Н.Э. Баумана, г. Москва

При производстве стекло- и углепластиков большое распространение получили эпоксидные связующие, которые отличаются высокой адгезией, хорошими технологическими свойствами, малой усадкой. По своему составу эпоксидные связующие являются многокомпонентными системами, поскольку содержат не только смолу, отвердитель и растворитель, но и различные модификаторы, к которым относятся пластификаторы, ускорители, стабилизаторы, антипирены и др.

По оценкам ряда специалистов, эпоксидные связующие относятся к коллоидно-дисперсным системам, фазовое разделение в которых наблюдается уже на стадиях приготовления и хранения связующего. Важным следствием этого процесса является изменение начального соотношения компонентов связующего в различных фазах, при этом значительная часть отвердителя и (или) катализатора, специальных добавок, отличающихся более низким порогом взаимной растворимости, концентрируется в дисперсных частицах. Это приводит к различной степени отверждения связующего в частицах дисперсной фазы и дисперсионной среде, которая может отверждаться не полностью.

Целью настоящей работы являлось исследование структуры отвержденного связующего. В работе были изготовлены образцы углепластиков, в которых в качестве наполнителей использовали углеродную ткань сатинового плетения марки AS-4. А в качестве

матриц использовали два эпоксидных связующих: отечественное ЭДТ-10 и импортное RTM-6.

Методика экспериментальных исследований состояла из нескольких этапов. На первом этапе изготавливали образцы углепластиков размером 6×6,5×40, которые испытывали на межслойный сдвиг методом «короткой балки». На втором этапе поверхности разрушения подвергали ионно-плазменному травлению в среде кислорода и далее на исследуемую поверхность на этой же установке напыляли слой золота толщиной 10-20 нм. На третьем этапе, подготовленные таким образом образцы исследовали на растровом микроскопе JSM-35C (JEOL) в режиме вторичных электронов. На четвертом этапе проводили обработку полученных структур с применением программного обеспечения анализа изображений Image Scope Color.

В работе приведены фото микроструктур эпоксидных связующих на различных масштабных уровнях, экспериментально определены составы дисперсных фаз (содержание дисперсных частиц составляет 53 – 41% от всего объема матрицы) и размеры дисперсных частиц, которые для исследованных марок связующих изменяются в диапазоне 0,2-0,8 мкм.

Разработка и применение высокоэластичных эпоксикаучуковых компаундов в радиоэлектронной промышленности

***Е. А. Барзилович¹, А. Е. Верстаков¹, А. Е. Воронин¹,
В. А. Сытов¹, Н. В. Сиротинкин²***

¹ФГУП «СКТБ «Технолог», г. Санкт-Петербург

²Санкт-Петербургский технологический институт

В настоящее время радиоэлектроника является стремительно развивающейся отраслью прикладной науки и техники, требующей новых полимерных отверждаемых материалов с повышенными эксплуатационными характеристиками. Отечественной промышленностью широко представлены заливочные композиции, которые условно можно разделить на две группы: 1) жесткие полимерные композиции с высокой адгезией и прочностью – в основном

эпоксидные и 2) высокоэластичные композиции – на основе кремнийорганических каучуков [1, 2].

К недостаткам составов первой группы относится жесткость, не позволяющая эксплуатировать изделия в условиях резких температурных перепадов. К недостаткам составов второй группы можно отнести низкие адгезионную и когезионную прочности.

Задачей настоящего исследования ставилась разработка заливочной отверждаемой композиции, сочетающей высокие деформативные и прочностные характеристики при сохранении технологических свойств и конкурентной стоимости.

В качестве исходных материалов были выбраны олигомерный каучук с концевыми эпоксидными группами марки ППГ-3А (ТУ 38.03.1.001-89), эпоксидиановая смола ЗЛК-15 (ТУ 2225-549-05121441-2010) и ангидридный отвердитель ОС-8 (ТУ 2413-524-05121441-2009). Отверждение проводилось при 90 °С в течение 6 часов.

Зависимость прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве от соотношения каучуковой и смоляной фаз представлена на рис. 1.

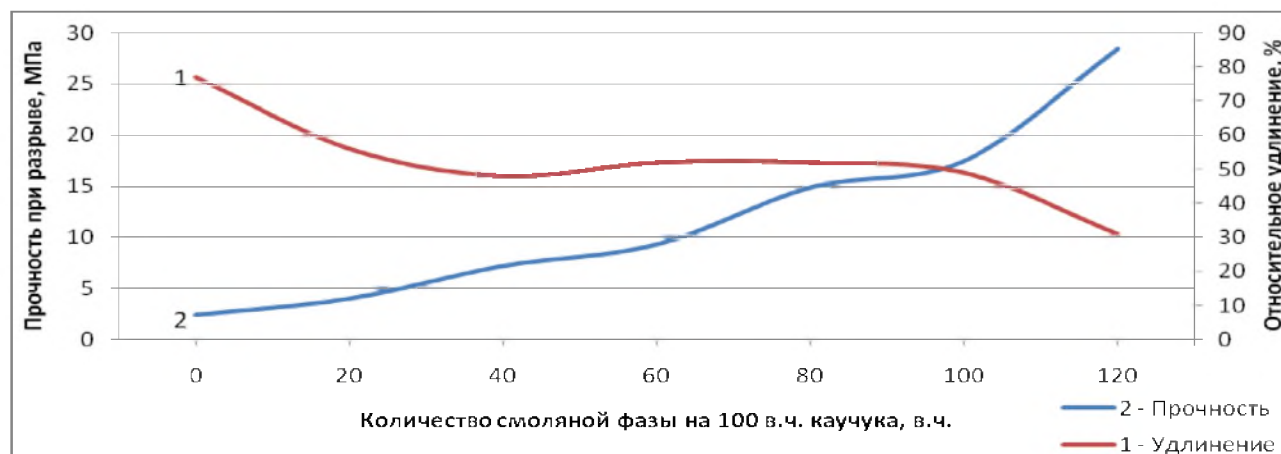


Рис. 1. Зависимость относительного удлинения и прочности при растяжении от количества смоляной фазы.

В интервале 30–100 в.ч. смоляной фазы относительное удлинение имеет значения от 45 до 50 %. В совокупности с монотонно растущей прочностью, оптимальным соотношением фаз является 1:1.

Для подтверждения сохранения физико-механических свойств в течение длительного срока эксплуатации были проведены ускоренные климатические испытания. Проведенные УКИ показали эффективность использования стабилизаторов (рис. 2), применение

которых позволило значительно уменьшить деструкцию полимерной матрицы и снизить потерю эластичности.

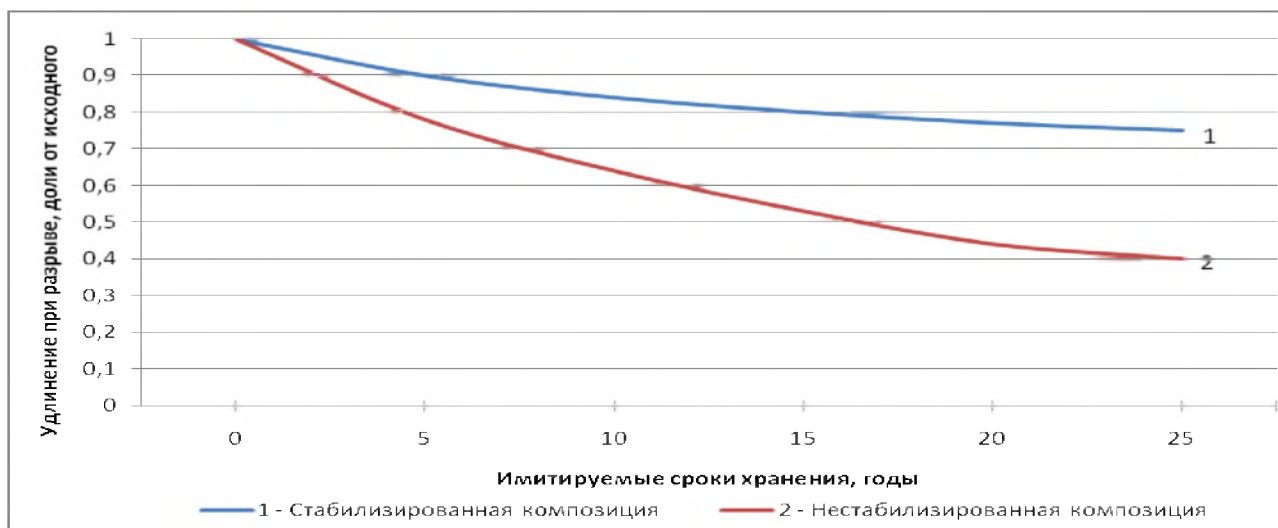


Рис. 2. Изменение относительного удлинения стабилизированной и нестабилизированной эпоксикаучуковой композиции.

На основании выявленных закономерностей были разработаны компаунды холодного отверждения ЗЛК-15, ЗЛК-17-1, и горячего отверждения ЗЛК-90 и ЗЛК-90/1.

Сочетание высоких когезионных, адгезионных и эластических характеристик позволило применять эпоксикаучуковые компаунды при заливке электронных схем и блоков, эксплуатируемых в условиях высоких вибрационных и ударных нагрузок, резких перепадов температур.

Сводная таблица свойств компаундов марок ЗЛК

№	Марка	Прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение, %	Режим отверждения	Жизнеспособность, час
1	ЗЛК-15	4	30	20 °С – 72 ч	1
2	ЗЛК-17-1	5	40	20 °С – 72 ч	1
3	ЗЛК-90	12	60	90 °С – 6 ч	12
4	ЗЛК-90/1	9	100	90 °С – 6 ч	12

Литература

1. Герасимов Д.М., Елисеев О.А., Тишкин И.С. Фторсилоксановые герметики// Клеи. Герметики. Технологии. № 3. 2013. С. 15 – 17.

2. Петрова А.П., Донской А.А., Чалых А.Е., Щербина А.А. Клеящие материалы. Герметики: Справ. Спб.: Професионал, 2008. 589 с.

Свойства клеящих материалов авиационного назначения

*Н. Ф. Лукина, Л. А. Дементьева, Т. Ю. Тюменева,
И. А. Шарова, К. Е. Куцевич (sharovaia@viam.ru)
ФГУП «ВИАМ», г. Москва*

Фундаментальные и прикладные исследования в области физики и химии многокомпонентных полимерных систем, проведенные в ФГУП «ВИАМ», явились основой при создании класса высокопрочных пленочных клеев конструкционного назначения, в том числе марок ВК-36, ВК-51 и их модификаций. Эти материалы по своим прочностным, деформационным и технологическим свойствам не имеют аналогов в России, находятся на уровне лучших мировых аналогов. С их применением разработаны перспективные технологии склеивания, на базе которых в КБ отрасли совместно с ВИАМ созданы принципиально новые типы клееных сотовых и слоистых конструкций.

За последние годы проведена работа по разработке конструкционного пленочного клея марки ВК-36РМ с пониженной температурой отверждения (150-160)°С (вместо 175-185°С для аналога – клея ВК-36) с сохранением уровня прочности клеевых соединений, что позволит значительно сократить энергозатраты в процессе производства.

На основе разработанных на базе высокопрочных клеев составов клеевых связующих расплавного типа с регулируемыми характеристиками (вязко-упругими, прочностными, деформационными и температурными) и различных наполнителей, был создан ассортимент клеевых препрегов различных марок, в т.ч. разработанных за последнее время: КМКУ-2м.120.Р4510, КМКУ-3.150.Э0,1, КМКУ-3м.150.УОЛ и КМКУ-3м.150.УОЛ(У), (на отечественных и импортных угленаполнителях), КМКС-2м.120, КМКС-4.175 (на основе стеклонеполнителей). Клеевые препреги позволили реализовать разработанную в ВИАМ высокоэффективную технологию сборки клееных высоконагруженных сотовых и слоистых конструкций из неметаллических материалов [1].

Во ФГУП «ВИАМ» ведутся работы по созданию конструкционных клеев холодного отверждения. Разработан клей ВК-67М холодного отверждения, который рекомендуется для заполнения зазоров от 0,30 до 0,50 мм между склеиваемыми поверхностями из алюминиевых сплавов, углеродистой стали, полимерных композиционных материалов (стекло- и углепластиков), а также может быть использован как конструкционный клей. Клей работоспособен при температурах до 150°C – кратковременно, с учетом допустимых эксплуатационных нагревов [2].

Для оперативного ремонта, в т.ч. в полевых условиях, деталей и агрегатов из металлических и полимерных композиционных материалов (стекло- и углепластиков), а также для их склеивания разработан быстроотверждающийся (начальная прочность уже после 5 ч отверждения) эпоксидный клей холодного отверждения ВК-93 [3].

Термостойкие клеи, разработанные в ФГУП «ВИАМ», нашли широкое применение в двигателестроении, в изделиях спецтехники, в народном хозяйстве и обеспечивают работоспособность клеевых соединений при температурах 300-400°C (длительно) и до температуры 1600 °C кратковременно.

Разработан клей ВК-91 холодного отверждения, который обеспечивает работоспособность клеевых соединений при температурах до 400°C в исходном состоянии и после воздействия различных факторов (агрессивных сред, камеры тропического климата, воды).

Создан высокопрочный теплостойкий до 350°C клей ВС-10Т-У на основе поливинилформальэтилаля российского производства со свойствами на уровне клеев ВС-10Т (выпускается на китайском сырье), ВС-350 (снят с производства), которые нашли широкое применение во многих отраслях промышленности [4].

Работы последних лет в области клеев для неметаллических материалов были направлены на создание новых клеев холодного отверждения для резинотехнических изделий, клеев для склеивания резин с металлами в процессе вулканизации

Разработан клей холодного отверждения ВКР-61, позволяющий получить прочность клеевых соединений ($\sigma_{\text{рассл.}}$) через 20 мин – 0,59 Н/мм, через 24 ч – 2,6 Н/мм при склеивании резинотехнических изделий. Клеевые соединения стойки к воздействию различных факторов и сред и работоспособны в интервале температур от минус 50 до плюс 150°C (до 200°C кратковременно).

Для склеивания резин на основе кремнийорганических каучуков с органическими стеклами разработан клей холодного отверждения марки ВКР-86. Клеевые соединения работоспособны в интервале температур от минус 60 до плюс 100°С.

Разработана клеевая система, обеспечивающая прочностные характеристики клеевых резинометаллических соединений на уровне характеристик системы «Хемосил» фирмы «Хенкель»: клей ВКР-90 для склеивания с металлами в процессе вулканизации резин на основе СКН и подслоя, повышающий адгезию клея ВКР-90 к резинам на основе неполярных каучуков (СКИ, СКИ+СКД и др.) [5].

Литература

1. Л.А. Дементьева, А.А. Сереженков, Л.И. Бочарова, Н.Ф. Лукина, К.Е. Куцевич, А.П. Петрова //Свойства композиционных материалов на основе клеевых препрегов// Ежемесячный научно-технический и учебно-методический журнал «Клеи. Герметики. Технологии». – 2012. – №6. – С. 19-24.
2. И.А. Шарова, Н.Ф. Лукина Зазорозаполняющий эпоксидный клей холодного отверждения // Ежемесячный научно-технический и учебно-методический журнал «Клеи. Герметики. Технологии». – 2012. – № 3. – С.10-12.
3. Авдоница И.А., Лукина Н.Ф. Быстроотверждающийся эпоксидный клей ВК-93 холодного отверждения // Ежемесячный научно-технический и учебно-методический журнал «Клеи. Герметики. Технологии». – 2009. – №3. – С. 14-17.
4. Лукина Н.Ф., Дементьева Л.А., Петрова А.П., Сереженков А.А. Конструкционные и теплостойкие клеи.//В кн. «Авиационные материалы и технологии». – 2012 г., №5, С. 328-335
5. Петрова А.П., Лукина Н.Ф., Дементьева Л.А., Тюменева Т.Ю., Авдоница И.А., Жадова Н.С. Клеи для авиационной техники// Журнал РХО им. Д.И. Менделеева. 2010. Т. IV. №1. С.46-52.

Разработка нового теплостойкого клея-герметика для соединений металлов с керамикой

*Е. И. Маслова, О. В. Томчани, Л. В. Юдина, Л. И. Бойко
ОАО «ОНПП «Технология», г. Обнинск*

Возрастающие эксплуатационные требования к изделиям ракетостроения требуют создания новых тепло- и термостойких материалов, в том числе и герметизирующих, с более высокими рабочими температурами и повышенным ресурсом эксплуатации. В качестве герметизирующих материалов для высоких рабочих температур наиболее часто используют материалы на основе кремнийорганических олигомеров. Для них характерны высокие тепло- и морозостойкость, эластичность, устойчивость к воздействию неблагоприятных климатических факторов.

В настоящей работе представлена разработка термостойкого герметика для клеевых соединений металлов с керамикой, работоспособного в диапазоне температур от минус 60 до плюс 300°C, кратковременно до плюс 500°C, сохраняющего возможность демпфирования возникающих механических напряжений при нагреве разнородных по ТКЛР материалов, в том числе без доступа воздуха.

В процессе разработки состава клея-герметика было опробовано более 60 композиций на основе кремнийорганических каучуков различного строения. Наиболее перспективным направлением оказалось использование силоксановых олигомеров, отверждаемых по механизму полиприсоединения с использованием катализаторов, содержащих соединения платины. Отсутствие побочных продуктов реакции при отверждении позволяет улучшить механические показатели клеевых соединений и избежать реакции деполимеризации в закрытых объемах.

На рисунке представлена температурная зависимость динамического модуля упругости при сдвиге композиций на основе вышеупомянутых олигомеров с различными наполнителями в сравнении с ранее применяемым герметиком ВИКСИНТ У-2-28. Из рисунка видно, что температура текучести композиций ГПО-1 и ГПО-2 ниже, чем у герметика ВИКСИНТ У-2-28, однако снижение модуля упругости при сдвиге при этом значительно меньше, что позволяет надеяться на положительные результаты прочностных испытаний при повышенной температуре.

Для оценки прочностных свойств разработанных композиций изготавливали клеевые соединения керамических образцов из стеклокерамики ОТМ 357 с металлическими пластинами из стали 3. Для улучшения адгезии к склеиваемым поверхностям использовали подслои П-15-90 (ООО «Пента», Россия) и G790 (Wacker-Silicones, Германия). Из полученных результатов видно, что прочность клеевых

соединений при использовании композиции ГПО-2 существенно выше (таблица) - при температуре 20°C достигает 7-8 МПа, разрушение клеевых соединений при этом когезионное, а при 400 и 500°C превышает 1 МПа даже при адгезионном характере разрушения клеевого соединения. Необходимо также отметить, что прочность клеевых соединений после 6 месяцев хранения компонентов герметика ГПО-2 остается высокой и при температуре испытаний 500°C не снижается ниже 1 МПа.

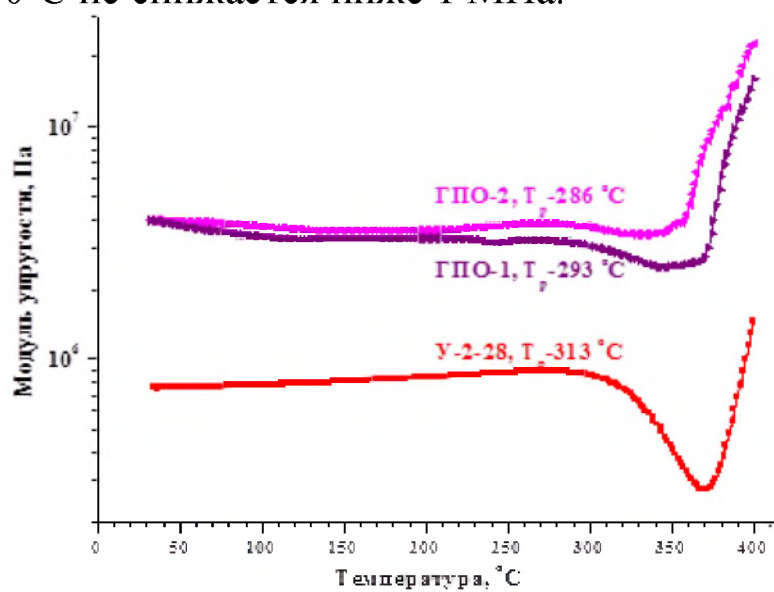


Рисунок - Температурная зависимость модуля упругости при сдвиге разработанных композиций

Таблица - Свойства клеев-герметиков ГПО и ВИКСИНТ У-2-28

Наименование показателя		Результат испытаний		
		ГПО-2	ГПО-1	У-2-28
Твердость по Шору А, условные единицы	исходная	74	71	40
	после выдержки при температуре 300 °C в течение 3 ч без доступа воздуха	72	67	непригоден для измерения
Прочность клеевого соединения при сдвиге, МПа при температуре, °C		-60	8,6±0,3	-
		20	8,9±0,7	4,4±1,5
		300	3,6±0,3	2,3±0,8
		400	1,1±0,2	0,7±0,3
		500	1,5±0,4	-

Прочность клеевого соединения при сдвиге после 6 месяцев хранения компонентов, МПа при температуре, °С	20	4,7±0,4	-	-
	500	1,4±0,2	-	-

Some aspects regarding of the pressure-sensitive adhesive performance

Ioana Dusescu¹, Cătălin Zaharia², Camelia Bichir³, Gheorghe Hubca²
(gheorghe_hubca@yahoo.com)

¹S.C. Haas–C-Impex S.R.L., Prahova, Romania; ²University Politehnica of Bucharest, Romania; ³Academia de Științe Agricole și Silvicultură "Gheorghe Ionescu-Sisestii", București, România

Objective: This paper is focused on a comparative study for the adhesive performances on pressure-sensitive adhesive based on polychloroprene rubber and hybrid acrylic adhesive.

Methods: An adhesive solution containing polychloroprene rubber, hydrogenated colophonium, 2,6-di-t-butyl-4-methyl-phenol, MgO, ZnO and toluene was used to develop the comparative studies. The second system was a hybrid acrylic adhesive obtained by copolymerization of an ethylene-propylene monomer carrying methacrylic end groups with 2-ethyl-hexyl acrylate and acrylic acid (DURO-TAK[®] AH100). The mechanical properties (peel tests) were determined on an Instron device 3382 under 180 ° angle (T-peel test). Peel tests were employed on rigid substrates (aluminium 2024T₃, Royalite PVC, textolite, steel and aluminium on one hand and polymethylmethacrylate on the other hand) and flexible substrates (plasticized PVC on textile support). Shear tests were also employed on rigid specimens on the same Instron device. Tensile tests were done on adhesive assemblies based on cylindrical specimens made out of oak wood or steel.

Results and Discussion: These studies upon the adhesive characteristics of the pressure-sensitive systems based on polychloroprene rubber and hybrid acrylic adhesive revealed some similarities and differences regarding the performances of the two systems. The peel tests showed that in all the cases the peel strengths of the hybrid acrylic adhesives were lower than those of polychloroprene rubber adhesives, but they have the same order of magnitude. The same results were obtained for shear and tensile tests.

Conclusions: The comparative studies regarding the adhesive performances of the systems based on polychloroprene rubber and hybrid

acrylic adhesive revealed the important role of the contact time, contact pressure and nature of the substrate upon peel, shear and tensile strength of the adhesive assemblies.

Полиамидные клеи-расплавы на основе производных димеризованной жирной кислоты

***Е. В. Фомина, М. А. Переварюха, В. А. Фомин (niip@kis.ru)
ФГУП «НИИ полимеров», г. Дзержинск***

Среди широкого круга специалистов и потребителей клеевых материалов значительный интерес вызывают клеи-расплавы. Клеи-расплавы – это адгезивы, наносимые на склеиваемые поверхности в расплавленном состоянии и образующие клеевое соединение при застывании. Главной особенностью этих клеев является отсутствие в их составе токсичных органических растворителей и других летучих веществ. Не уменьшая достоинств других типов клеевых материалов, следует признать, что на сегодняшний день клеи-расплавы являются наиболее экологически безопасными в использовании адгезионными материалами, которые наряду с этой исключительно актуальной характеристикой способны обеспечивать высокоскоростное автоматизированное склеивание с получением прочных, надёжных и долговечных клеевых соединений [1,2].

В докладе рассмотрены вопросы получения и применения клеев-расплавов на базе полиамидных производных димеризованной жирной кислоты [3-5]. Исходная димеризованная жирная кислота является перспективным продуктом, источником которого служит возобновляемое растительное сырьё, а именно природные растительные масла.

Использование высокомолекулярных полиамидов димеризованной жирной кислоты в качестве базовых термопластов клеев-расплавов, а низкомолекулярных олигоамидов в качестве адгезионных добавок позволило разработать широкий ряд адгезивов, обладающих значительной прочностью клеевого соединения, выраженными диэлектрическими свойствами, водо-, масло-, химстойкостью, а также высокой скоростью отверждения при склеивании субстратов различной природы.

Литература

1. Фомина, Е.В. Клеи-расплавы на основе полиамидов димеризованных жирных кислот и клеевые композиции из олигоамидаминов и эпоксидных смол / Е.В.Фомина// Клеи. Герметики. Технологии.-2011.-№ 11.-С.12-18; № 12.-С.9-16.
2. Li, W. Current research and development status and prospect of hot-melt adhesives: a review/ W. Li, L. Bouzidi, S.S. Narine// Ind. Eng. Chem. Res.-2008.- V. 47, № 20. – P. 7524-7532.
3. Фомина, Е.В. Клей-расплав (варианты) / Фомина Е.В., Гужеев В.В., Фомин В.А.// Патент РФ №2237697. Оpubл. 10.10.2004.
4. Фомина, Е.В. Синтез и исследование продуктов взаимодействия димеризованной жирной кислоты и алифатических диаминов / Фомина Е.В., Червякова Г.Н., Курский Ю.А., Синеоков А.П. // Журнал прикладной химии. - 2005.- Т.78.-Вып.7.-С.1142-1145.
5. Фомина, Е.В. Наполненные клеи-расплавы на основе полиамидных производных димеризованной жирной кислоты /Фомина Е.В., Переварюха М.А., Сафонова Н.Н. //Клеи. Герметики. Технологии.- 2006.-№ 1.-С.17-20.

Отверждаемые герметики на основе бутилкаучука и полисульфидных олигомеров

***К. А. Антипов, М. С. Лисаневич, Г. Ю. Галимзянова,
Ю. Н. Хакимуллин, А. Р. Гарифуллин (lisanevicnm@gmail.com)
КНИТУ, г. Казань***

Одной из областей применения герметизирующих материалов на основе бутилкаучука, благодаря выдающейся газо-, паронепроницаемости, является герметизация стеклопакетов. Для герметизации второго контура ранее также использовались неотверждаемые герметики на основе БК типа «hot-melt», но и из-за недостаточной теплостойкости и хладотекучести в процессе эксплуатации они были вытеснены отверждаемыми двухкомпонентными полиуретановыми и полисульфидными герметиками.

Одним из способов устранения недостатков, присущим неотверждаемым герметикам на основе бутилкаучука, является использование реакционноспособных олигомеров, способных отверждаться в среде эластомера. В частности, по этому принципу в

настоящее время создаются термоплавкие реакционно-способные герметизирующие композиции (Reactive Hot Melt Sealant).

В качестве реакционно-способного олигомера использовался жидкий тиокол марки НВБ-2 и полиэфируретантиол (ПСО). Изучалось отверждение ПСО в среде БК и свойства полученных герметиков.

Было установлено, что наиболее эффективным отвердителем ПСО в среде БК является бихромат натрия. При этом, принималось во внимание то, что в безводном состоянии бихромат натрия не проявляет окисляющие свойства, и герметики на основе жидкого тиокола, содержащие его в своем составе могут, в отсутствие контакта с влагой воздуха храниться без изменения свойств длительное время. Полученные герметики обладают высокой адгезионной стойкостью к дюралюминию и стеклу и способны перерабатываться при температуре 130°C. Использование ПСО в составе герметиков на основе неотверждаемых эластомеров позволяет существенно улучшить их деформационно-прочностные свойства фактически до уровня отверждаемых герметиков и снизить на 40-50°C температуру механической переработки по сравнению с «hot-melt» герметиками.

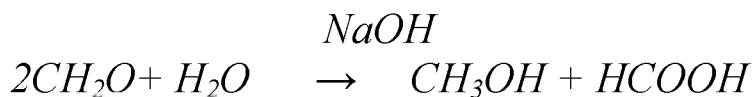
Водостойкие клеи на основе аминформальдегидных олигомеров

*В. Е. Цветков, М. В. Разуваева, М. Ю. Зуева, О. П. Мачнева
МГУЛ, г. Мытищи-5 Московской обл.*

В настоящее время всё больше внимания уделяется разработке водостойких клеев на меламиновых олигомерах, которые в отличие от широко используемых фенолформальдегидных олигомеров, обладают рядом преимуществ, таких как, малотоксичность, водостойкость, бесцветность, высокая скорость отверждения.

В МГУЛеса на кафедре «Технологии древесных плит и пластиков» была разработана технология синтеза аминформальдегидных олигомеров (АФКО), позволяющих получать водостойкие клеевые композиции. Изучалось влияние количества меламина и модификатора на свойства АФКО и фанеры на их основе.

При синтезе аминсмола для нейтрализации формалина используют щелочь, в частности $NaOH$. Известно, что при этом протекает окислительно-восстановительная реакция Канниццаро, заключающаяся в восстановлении одной молекулы формальдегида с одновременным окислением другой:



Эта реакция приводит к изменению молекулярного соотношения исходных компонентов. Выделяющийся метанол является агентом передачи цепи, что приводит к образованию олигомеров с невысокой молекулярной массой.

Замена щелочи на модификатор, представляющий собой соли полифункциональной кислоты, позволил получить олигомер с молекулярной массой 1500 – 1800, степень поликонденсации при этом увеличилась с 6 до 10. Кроме того снизилось содержание свободного формальдегида с 0,6 до 0,25%. При этом стабильность полученных олигомеров увеличилась с 30 до 180 суток.

Полученные олигомеры были использованы в качестве клея для массивной древесины. Температура склеивания $20 \pm 5^\circ C$, продолжительность выдержки 3 суток в стандартной атмосфере, расход клея 150 г/м^2 .

Результаты испытаний на прочность при скалывании представлены в таблице 1.

Результаты испытаний образцов на прочность при скалывании

Таблица №1

Смола	Испытания по стандарту EN 314 – 1		Испытания по ГОСТ 9624	
	6 ч. кипячения в воде, 1 ч. в холодной воде	4 ч. кипячения в воде, 16 ч сушки при $60^\circ C$, 4 ч кипячения в воде, 1 ч в холодной воде	1 ч. кипячения в воде	после вымачивания в воде в течение 24 ч
Прочность при скалывании, МПа				
M1	2,21	2,66	2,95	3,27
M2	4,65	4,91	5,05	5,21
M3	5,52	5,66	5,81	5,98

Для получения водостойкой фанеры нами были получены латентные отвердители, представляющие собой органические кислоты, стабилизированные аминами.

Свойства водостойкой фанеры представлены в таблице 2.

Смола	Испытания по стандарту EN 314 –1		Испытания по ГОСТ 9624	
	6 ч. кипячения в воде, 1 ч. в холодной воде	4 ч. кипячения в воде, 16 ч. сушки при 60°C, 4 ч. кипячения в воде, 1 ч. в холодной воде	1 ч. кипячения в воде	после вымачивания в воде в течение 24 ч
		Прочность при скальвании, МПа		
M1		расслоилась		1,72
M2	1,04	0,92	1,88	2,18
M3	1,37	1,19	1,83	2,26

Синтезированные смолы обладают повышенной водостойкостью, соответствуют классу Д4, а разработанные латентные отвердители увеличивают жизнеспособность клеев.

Модификация эпоксидных адгезивов гидроксиуретановыми компонентами на основе возобновляемого сырья

О. Фиговский, Л. Шаповалов, О. Бирюкова, А. Лейкин
(chemonol@013net.net)

Polymate LTD – INRC, Migdal-HaEmek, Israel

Сетчатые неизоцианатные полиуретаны (НИПУ) образуются в результате реакции между полициклокарбонатными олигомерами и полиаминами, содержащими первичные аминогруппы [1]. При этом образуется сшитый полимер с β -гидроксиуретановыми группами различной структуры и широким спектром внутри- и межмолекулярных водородных связей [2,3]. Наибольший интерес представляют гибридные неизоцианатные полиэпоксиуретаны (ГНИПЭУ) на основе эпоксидных смол, циклокарбонатов и аминов, содержащие гидроксиуретановые компоненты. Высокое содержание улучшающих адгезию гидроксильных групп, а также отсутствие термически нестабильных аллофанатных и биуретовых связей в полигидроксиуретанах [4] позволяет существенно повысить свойства ГНИПЭУ-адгезивов [5].

В последнее время при разработке НИПУ составов большое внимание уделяется возобновляемому сырью, в частности, производным соевого масла [6]. Недавно авторы предложили использовать для получения гибридных композиций для покрытий карбонизованные эпоксицированные растительные масла (в частности, соевое масло – КЭСМ) со степенью карбонизации от 35 до 85 % [7]. Представляет интерес оценить новые композиции также в качестве адгезивов.

Синтез КЭСМ проводили по методике, описанной в работе [8].

Клеевые композиции получали двумя способами. Первый, одностадийный: смешивали эпоксидную смолу с заданным количеством КЭСМ, затем вводили аминный отвердитель. Второй, двухстадийный: предварительно готовили аддукт аминного отвердителя с КЭСМ (40°C / 24 ч), затем смешивали эпоксидную смолу с полученным модифицированным отвердителем. Отверждение проводили при комнатной температуре в течение 7 суток.

Полученные результаты свидетельствуют об упрочняющем влиянии КЭСМ на эпоксидную композицию – прочность при растяжении возрастает на 20-60%, а относительное удлинение при разрыве в 1,5-2 раза при сохранении значений твердости. В случае одностадийного способа получения гибридных композиций улучшение деформационно-прочностных показателей выражено в большей степени, чем для двухстадийного.

Аналогично другим физико-механическим свойствам, с введением КЭСМ возрастает прочность клеевых соединений (рис. 1 и 2), причем больший эффект (увеличение на 40-60%) также наблюдается для одностадийного способа получения композиции. Это подтверждает положительное влияние гидроксипуретановых фрагментов полимерной матрицы на адгезионные свойства композиции.

Полученные результаты позволяют сделать предположение, что реакционноспособные молекулы КЭСМ в определенной степени оптимизируют структуру густосшитой эпоксиаминной полимерной сетки, что улучшает адгезионные характеристики материала.

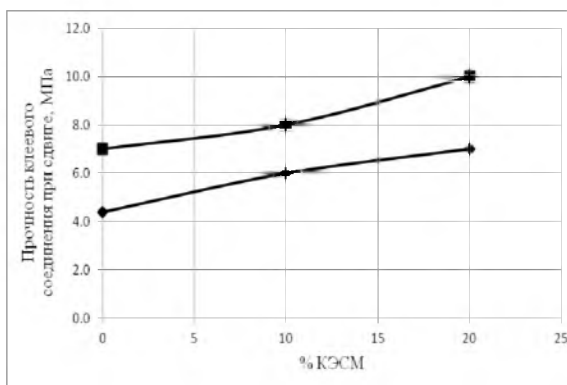


Рис. 1. Зависимость прочности клеевого соединения при сдвиге от содержания КЭСМ в композиции (однотайный способ) для металлических субстратов:

■ – углеродистая сталь; ♦ - алюминий

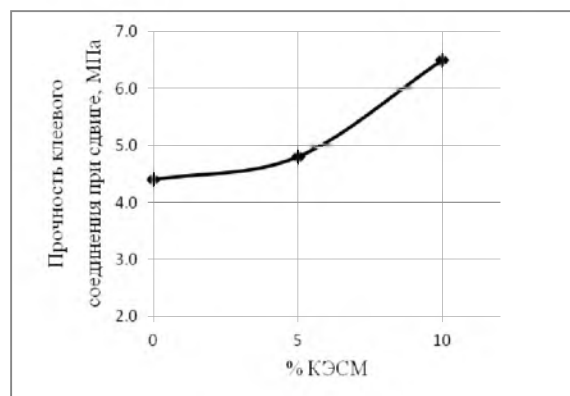


Рис. 2. Зависимость прочности клеевого соединения при сдвиге от содержания КЭСМ (двухстадийный способ) для алюминиевых субстратов

Таким образом, разработка клеевых и герметизирующих композиций на основе ГНИПЭУ, в частности, для соединения металлических поверхностей, является перспективным направлением дальнейших исследований.

Литература

1. Leykin A., Beilin D., Birukova O., Figovsky O., Shapovalov L. Nonisocyanate polyurethanes based on cyclic carbonate: chemistry and application. *Sci. Isr.-Technol. Adv.* 2009. V. 11, 3-4. P. 160-190.
2. Тростянская И.И. Диссертация. ВНИИСК им. С.В. Лебедева. 1977; Раппопорт Л.Я., Петров Г.Н., Тростянская И.И., Гаврилова О.П. Полиуретановые эластомеры, получаемые без использования изоцианатов. *Каучук и резина*, 1981, № 1, С. 25-28.
3. Ягунд Е.М., Маклаков Л.И., Строганов В.Ф., Савченко В.Н. Изучение водородных связей в модельных уретановых соединениях, полученных по реакции «циклокарбонат – амин». *Ж. Прикл. Спектроскопии*, 1986, Т. 45, № 1, С. 93-97.
4. Tomita H., Sanda F. and Endo T. Structural Analysis of Polyhydroxyurethane Obtained by Polyaddition of Bifunctional Five-Membered Cyclic Carbonate and Diamine Based on the Model Reaction. *J. Polymer Sci. A*, 2001, 39, С. 851-859.
5. Бiryukova O.B., Buslova F.B., Shapovalov L.D., Figovskiy O.L. Гибридные неизоцианатные полиуретановые клеи и герметики. *Клеи. Герметики. Технологии*. 2005, № 7, С. 18-22.

6. Figovsky O., Shapovalov L., Leykin A., Birukova O., Potashnikova R. Advances in the field of nonisocyanate polyurethanes based on cyclic carbonates. Chem. Chem. Technol., 2013, 7, 1, P. 79-87.
7. Birukov O., Figovsky O., Leykin A., Potashnikov R., Shapovalov L. Method of producing hybrid polyhydroxyurethane network on a base of carbonated-epoxidized unsaturated fatty acid triglycerides. US patent application 2012/0208967, 2012.
8. Figovsky O., Shapovalov L. Preparation of oligomeric cyclocarbonates and their use in nonisocyanate or hybrid nonisocyanate polyurethanes. US Pat. 7232877, 2007.

Клеи и герметики на основе новых олигомерных уретансилоксановых каучуков с концевыми алкоксильными группами, отверждаемых под действием влаги

**И. К. Хайруллин, ФГУП «ВНИПИИстромсырьё»,
(*ilias.strom.seal@mail.ru*)**

А. Г. Синайский ФГУП «НИИСК им. акад. С.В.Лебедева»

Приведены результаты исследований по синтезу новых отечественных олигомерных уретансилоксановых каучуков с концевыми алкоксильными группами (зарубежные аналоги -STO-, SPUR- или STP-полимеры). Синтезированные каучуки характеризуются аналогичными с зарубежными аналогами характеристиками.

Проведены рецептурно-технологические работы по созданию полимерных композиций – клеев и герметиков с использованием в качестве базового полимера синтезированные олигомерные уретансилоксановые каучуки. Получены предварительные данные по основным физико-механическим, технологическим и эксплуатационным свойствам разработанных составов, разработаны способы регулирования этих характеристик.

Разработанные на основе синтезированных связующих однокомпонентные клеи и герметики проявляют регулируемые в широких пределах скорости пленкообразования и отверждения, хорошие физико-механические характеристики, высокую адгезию к различным субстратам, сохранность и воспроизведение этих характеристик от партии к партии и в течение не менее 1 года при условии хранения наполненной композиции в герметичных картриджах.

Соответствующие низко-, средне- и высокомолекулярные полимерные композиции могут найти широкое применение в автомобильном и транспортном машиностроении, судостроении, строительной индустрии и других областях.

Новизна выполненных работ подтверждена Патентом РФ (2013 год). По результатам работ разработан концептуальный бизнес-план на организацию промышленного производства однокомпонентных клеев и герметиков, отверждаемых под действием влаги.

The past, present and future of moisture curable silane polymer technology

*Dr. L.D. Peeters (luc.peeters@kaneka.be)
Kaneka Belgium N.V., Westerlo-Oevel, Belgium*

In 1978, Kaneka Corporation was the first to introduce Silyl Terminated Polyethers (Kaneka MS PolymerTM) into the market. In those early days the main application was found in the construction sealant market in Japan. The high elastic sealants made with these polymers proved to be excellent materials to protect building for the devastating effect of earthquakes. However, through a continuous development process new polymer types were developed and with properties as solvent-free, isocyanate-free, easy workability at extreme conditions, the application field could be widened toward other types of sealants and adhesives. Typical application fields nowadays are do-it-yourself sealants/adhesives, parquet adhesives, roof repair systems, etc.

Eight years after the introduction, in 1986, a second generation was commercialized, based on polymer blend technology. Kaneka MS PolymerTM was blended with epoxy or polyacrylate resulting in materials with specific improved properties as weatherability/UV stability, strength, adhesion, enabling to develop sealants and adhesives for more demanding applications as glazing sealants, adhesives for plastics.

Adding up more than 30 years of experience has led to a toolbox which provides a set of tools on polymer design, functionalization and combining of polymers, making it possible to develop polymers for the ever changing requirements of the market. New technologies were recently developed to meet the current and future market demands, low

viscosity technology to replace plasticizers, high strength technology and fast curing technology [1].

References

1. Peeters L. MS Polymers : infinite development potential. Low Viscosity, high strength and fast curing // *Adhesives & Sealants* - 1 - 2013 – p. 14–16.

Композиции для склеивания металлов и сплавов с полиэтиленом и фторопластом

Ю.В. Жаров (jury.zharov@yandex.ru)

НИИ химии ННГУ им. Н.И. Лобачевского, г. Нижний Новгород

В настоящее время существует большой выбор акрилатных адгезивов для самых разнообразных материалов, включая композиции даже для таких традиционно «не клеящихся» полимеров, как полиэтилен, полипропилен, политетрафторэтилен [1-3]. Они имеют хорошие связующие качества, старятся медленно, устойчивы к температурам и УФ излучению. Разнообразные акриловые адгезивы обеспечивают отличную степень гибкости при применении в качестве клеевых слоев. Основными ограничениями этой группы являются их слабая адгезия к материалам с низкой поверхностной энергией. Общим недостатком этих клеев является невозможность склеивать термопласты с металлами (алюминием, сталью, медью, их сплавами и т.д.).

Универсальная композиция на основе акрилатов и органоборановых аминных комплексов, предлагаемая в данной работе, предназначена для склеивания пластиков с низкой поверхностной энергией и металлов. Такая универсальность достигается за счет модификаций акрилатной композиции, путем введения в неё различных добавок с определённым набором свойств [4]. Так, для расширения номенклатуры склеиваемых материалов и возможности их использования в условиях агрессивного воздействия, например, в бензине и щелочных средах, композиция, включающая эфиры акриловой и метакриловой кислот, полимерный или минеральный загуститель, содержит добавки в небольших количествах, такие как кислотный компонент, чаще всего кислоту Льюиса, ускоритель отверждения комплекса триалкилбора и др. В

случае необходимости придания композиции токопроводящих свойств, она содержит токопроводящий наполнитель и может быть использована в качестве проводящего покрытия на диэлектрических материалах типа полиэтилен, фторопласт, органическое стекло. Для снижения резкого запаха акрилатов и улучшения санитарно-гигиенических условий труда композиция может включать отдушки на основе простых или сложных эфиров, лактонов и кетонов.

Литература

1. Патенты США № 5106928, 5143884, 5286821, 5310835, 5376746.
2. Патенты США № 5539070, 5690780, 5691065.
3. Патенты США № 5616796, 5621143, 5681910, 5686544, 5718977, 5795657.
4. Патент РФ № 2054022.

Адгезионные свойства пленок фторполимеров, модифицированных в разряде постоянного тока

М. С. Пискарев, М. Ю. Яблоков, А. Б. Гильман, А. А. Кузнецов
(*mikhailpiskarev@gmail.com*)

***Институт синтетических полимерных материалов
им. Н. С. Ениколопова РАН***

Ранее нами было показано, что обработка пленок фторполимеров в тлеющем разряде постоянного тока приводит к значительному уменьшению краевых углов смачивания и увеличению поверхностной энергии изначально гидрофобной поверхности, сохраняющемуся в течение длительного времени [1]. С помощью методов Фурье-ИК-спектроскопии и рентгенофотоэлектронной спектроскопии было показано, что изменение поверхностных характеристик обработанных в разряде пленок связано с образованием новых кислородсодержащих групп и уменьшением количества атомов фтора на их поверхности.

Целью данной работы является экспериментальное определение адгезионных характеристик обработанных в разряде постоянного тока пленок фторполимеров.

Объектами исследования служили промышленные пленки (толщиной 40-80 мкм) политетрафторэтилена (ПТФЭ), сополимера

тетрафторэтилена с гексафторпропиленом (Ф4МБ), сополимера тетрафторэтилена с перфтор-пропилвиниловым эфиром (Ф50), сополимера тетрафторэтилена с этиленом (Ф40) и поливинилиденфторида (Ф2М) производства ОАО «Пластполимер». Пленки были обработаны в разряде постоянного тока на аноде или катоде при давлении рабочего газа (воздух) ~ 20 Па и токе разряда 50 мА в течение 60 с.

Для количественного измерения адгезионных характеристик обработанных в разряде пленок была разработана методика Т-теста с использованием липкой ленты Scotch® 810, которая согласно ASTM D3359-02 применяется для контроля адгезии красок [2]. Испытания по определению силы отслаивания (A) проводили на универсальной машине Autograph AGS 10 KNG фирмы Shimadzu со скоростью 100 мм/мин. Из таблицы видно, что обработка в разряде постоянного тока приводит к существенному увеличению A пленок фторполимеров. Для перфторированных полимеров (ПТФЭ, Ф4МБ, Ф50) более эффективной является обработка на аноде, в то время как для полимеров, имеющих в составе атомы водорода (Ф40, Ф2М), более эффективна обработка на катоде. Приведенные результаты коррелируют с величинами краевых углов смачивания пленок, обработанных в разряде постоянного тока. При хранении обработанных в разряде образцов на воздухе в течение 14 суток величина A меняется незначительно, тогда как их изотермический прогрев (150°C, 30 мин) приводит к уменьшению эффекта в пределах 20–100% в зависимости от природы полимера и вида обработки.

Таким образом, приведенные данные свидетельствуют, что обработка поверхности пленок фторполимеров в разряде постоянного тока является эффективным методом улучшения их адгезионных характеристик.

Таблица - Адгезионные свойства пленок фторполимеров

Полимер	Тип обработки	A [Н/м]		
		После обработки	Хранение 14 суток	После прогрева
ПТФЭ	Исходный	30±6		
	На аноде	200±10	189±9	168±9
	На катоде	134±4	78±5	81±8
Ф4МБ	Исходный	33±4		
	На аноде	162±14	177±14	63±7
	На катоде	153±8	154±15	75±8
Ф50	Исходный	34±5		
	На аноде	202±12	179±9	132±9
	На катоде	144±9	120±8	104±9
Ф2М	Исходный	95±4		
	На аноде	133±8	143±8	113±9
	На катоде	166±12	167±17	93±8
Ф40	Исходный	61±4		
	На аноде	188±5	140±10	127±7
	На катоде	212±17	166±12	94±7
Scotch®810/Scotch®810		198±5		

Литература

1. Пискарев, М.С. Изменение свойств поверхности пленок полифторолефинов, модифицированных в плазме, при хранении и нагревании / М. С. Пискарев, М. Р. Батуашвили, А.Б. Гильман, М.Ю. Яблоков, А.А. Кузнецов // Химия высоких энергии. – 2012. - Т. 46, № 1. - С. 70-78.
2. Яблоков, М.Ю. Адгезионные свойства пленок политетрафторэтилена, модифицированных в плазме / М.Ю. Яблоков, А.С. Кечекьян, С.Л. Баженов, А.Б. Гильман, М.С. Пискарев, А.А. Кузнецов // Химия высоких энергии. – 2009. - Т. 43, № 6. - С. 569-572.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ для государственной поддержки ведущих научных школ Российской Федерации НШ-324.2012.3.

Исследование влияния компонентов фотоотверждаемой клеевой композиции на прочностные свойства

Н. А. Устюжанцева, Д. А. Аронович, З. С. Хамидулова
(niip@kis.ru)

ФГУП «НИИ полимеров», г. Дзержинск

Современные фотоотверждаемые клеевые материалы (композиции) широко применяются в различных областях техники для склеивания прозрачных материалов. В настоящей работе проводились исследования по влиянию уретанакрилатных олигомеров, акриловых мономеров разбавителей, фотоинициаторов и адгезионных добавок на прочностные свойства клеевой композиции при склеивании металл - силикатное стекло.

В ходе работы исследован широкий ряд монофункциональных (мет)акриловых мономеров: тетрагидрофурфурил(мет)акрилаты (ТГФА, ТГФМА), изоборнил(мет)акрилаты (ИБА, ИБМА), дициклопентилоксиэтил(мет)акрилаты (ДЦПОЭА, ДЦПОЭМА), сшивающих агентов: диметакрилат триэтиленгликоля (ТГМ-3), [бис-(метакрилоилокси)гидрокси-пропил]дифенилолпропан (Бис-ГМА), триметакрилат триметилолпропана (ТМПТМА). Изучено влияние кремнийсодержащих модифицирующих добавок: винилтриэтокси-силан (ВТЭС), γ -аминопропилтриэтоксисилан, метакрилоилокси-пропилдиэтоксиметилсилан, [бис-(метакрилоилоксипропил)]-аминопропилтриэтоксисилан на прочностные свойства и влагостойкость отвержденных композиций. Свойства разработанных клеевых композиций приведены в таблице.

Таблица - Свойства разработанных композиций УФ-отверждения

Наименование показателя	Квант-404	Квант-405
1. Динамическая вязкость при 25°C , мПа·с	7200	6700
2. Показатель преломления жидкого состава, n_d^{23}	1,47	1,51
3. Показатель преломления отвержденного полимера, n_d^{23}	1,48	1,53
4. Усадка, %	3,8	4,2

5. Прочность при растяжении, МПа	2,7	23
6. Относительное удлинение, %	120	16
7. Модуль упругости при растяжении при относительной деформации 2,5%, МПа	1,9	340
8. Доза УФ-облучения, Дж/см ² , при которой достигается 95% модуля упругости при растяжении	0,3	0,4
9. Влагопоглощение, %, при выдержке 6 сут. при 35°С и влажности 95%	1,3	1,6
10. Прочность при отрыве металл-стекло, МПа	1,4	8,0

Технологические основы проектирования автоматизированных устройств для нанесения и дозирования адгезионных материалов

*А. В. Игнатов (avi@bmstu.ru) МГТУ им. Н.Э. Баумана,
В. С. Безменов, ИПУ РАН им. В.А. Трапезникова, г. Москва*

В современном машиностроении используется большое количество клеевых соединений, в которых используется целый ряд клеевых составов (КС) различной химической природы и агрегатного состояния. Технологический этап нанесения и дозирования КС активно влияет на экономическую и эксплуатационную составляющие проектирования клеевого соединения.

Этап нанесения и дозирования клеевых композиций в технологическом процессе сборки оказывает влияние на качество сборки изделия. Последовательность выполнения процесса, его трудоемкость и себестоимость будут зависеть от выбранных автоматизированных устройств нанесения и дозирования. Их выбор зависит от конструктивных особенностей соединения, физико-механических параметров и химической природы отверждения КС.

Методика проектирования автоматизированного устройства нанесения и дозирования КС содержит две составляющие – анализ технологического цикла сборки изделия, на основе которого вырабатываются технологические и технические требования к проектируемому автоматизированному устройству дозирования; проектиро-

вание собственно системы автоматизированного дозирования (САД) с требуемыми техническими параметрами.

Первая составляющая состоит из анализа следующих последовательно выполняемых этапов и составляется техническое задание на разработку САД:

1. Характеристика производства и уровень требуемой автоматизации процесса нанесения и дозирования. Автоматизация нанесения КС применяется в случаях требования высокой производительности, применения опасных для здоровья человека клеев или их компонентов, требования высокого качества клеевого соединения, которое нельзя обеспечить ручным нанесением. На этом этапе выбирается тип привода, уровень автоматизации устройства, его производительность, точность и степень защищенности.

2. Вид КС – терморезактивные и термопластичные. На данном этапе решается вопрос о необходимости наличия системы подогрева КС на всем пути транспортирования к месту сборки.

3. Жизнеспособность КС. На данном этапе решается вопрос о необходимости наличия системы очистки и ее конструкции.

4. Химическая природа отверждения КС. На четвертом этапе определяется принципиальная схема устройства нанесения и дозирования, а также материалы, из которых рекомендуется изготавливать для нее детали.

5. Структурный состав КС – гомогенные и гетерогенные. На этом этапе выбирается вид привода, траектория трубопровода, система подачи КС.

6. Вязкость КС. Здесь определяется диаметр трубопровода, мощность привода, необходимость принудительного подогрева КС.

7. Выбирают требуемый режим подачи КС – капельный, струйный, распыления и определяется конструкция выходного рабочего органа устройства нанесения, уточняются технические характеристики узлов привода.

8. Рассчитывают требуемую дозу КС, для подачи в позицию сборки. Здесь определяют конструктивные элементы устройства управления нанесением, отвечающие за точность дозирования и конфигурацию сопла.

9. Количество компонентов в КС. На данном этапе выбирают конструкцию системы смешивания компонентов.

10. Тип клеевого соединения и его характеристики. На этом этапе проектируют устройство перемещения рабочего органа для

нанесения КС или детали относительно него, уточняют конструкцию рабочего органа и режимы его перемещения. Производят анализ конструкции устройства нанесения и дозирования КС на технологичность и составляют техническое задание на проектирование автоматизированного устройства нанесения и дозирования КС.

На рисунке показаны оригинальные блочные схемы типовых САД, в которых используются принципы дозирования с контролем отмеривания дозы по косвенным параметрам: по времени и по давлению сжатого воздуха в промежуточной (дозировочной) емкости.

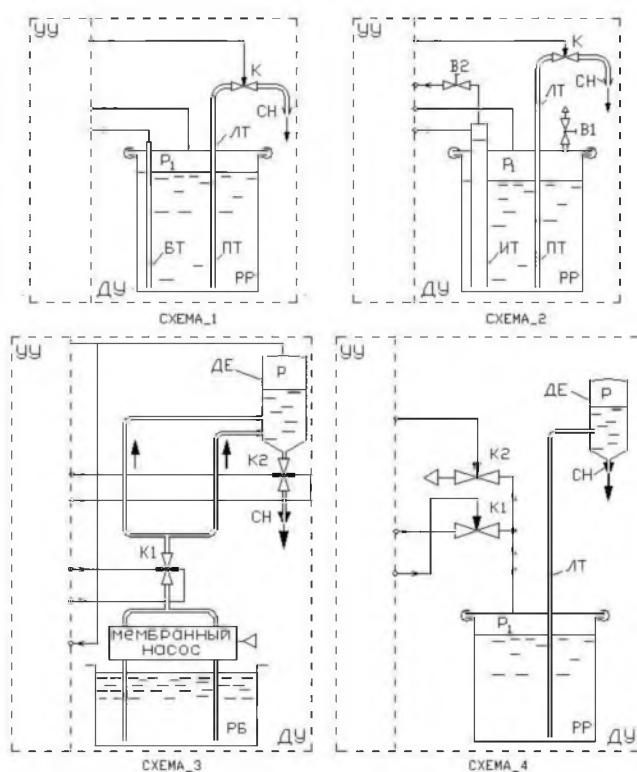


Рис. Блочные схемы типовых САД:

СХЕМЫ 1, 2, 3 – с контролем отмеривания дозы по времени: СХЕМА 1 - с ИП барботажного типа; СХЕМА 2 - с ИП манометрического типа; СХЕМА 3 - с подачей КС из открытого РБ; СХЕМА 4 - безарматурная САД с контролем отмеривания дозы по давлению сжатого воздуха в ДЕ; ДУ – дозирующее устройство; УУ – устройство управления; РР – расходный резервуар; БТ – барботажная трубка; ПТ – питающая трубка; ЛТ – линия транспортирования КС; К, К1, К2 – пневмоклапаны; СН – сливной наконечник В1, В2 – шаровые запорные вентили с двухсторонним пневмоприводом.

Система Комплексной Защиты различных конструкций от вредного воздействия агрессивных факторов внешней среды материалами серии «Абрис»

*Т. А. Артамонова, Г. А. Савченкова, О. В. Шашунькина
(tehotdel@zgm.ru)*

*ООО «Завод герметизирующих материалов»,
г. Дзержинск*

При всем имеющемся многообразии защитных покрытий сегодня нельзя сделать выбор в пользу только одного, уникального и универсального покрытия, которое бы отвечало всем предъявляемым требованиям и обеспечивало защиту в различных условиях эксплуатации. Выбор зависит от многих факторов: природно-климатических условий, технологической среды и технологических возможностей, рабочего давления, температуры, длительности предполагаемой эксплуатации и др. Разработка систем защитных материалов с оптимальным комплексом свойств, обладающих высоким сопротивлением агрессивным средам и обеспечивающих надежную эксплуатацию оборудования в сложных природно-климатических условиях, технологичных, с широким температурным диапазоном применения, экологически безопасных и экономичных, имеет важное практическое значение.

«Система Комплексной Защиты различных конструкций от вредного воздействия агрессивных факторов внешней среды материалами серии Абрис» включает серию материалов «Абрис», конструктивно-технологические решения и нормативно-техническую документацию, обеспечивающих комплексное решение защиты конструкций.

Серия материалов Абрис насчитывает более двух десятков модификаций и более 500 наименований продукции, выпускаемой в виде деталей, лент, шнуров, брикетов и мастик. Система материалов Абрис разработана на базе отечественного сырья. В номенклатуре серийно выпускаемой продукции ООО "ЗГМ": антикоррозионные, гидроизолирующие, паро-газонепроницаемые, вибро-шумопоглощающие, маслостойкие, биостойкие, электропроводящие и электроизоляционные, радиационно-защитные материалы на основе синтетических каучуков (БК, СКЭПТ, полиизобутилен, БНКС), термопластичных полимеров, различного типа смол, пластификаторов, наполнителей и различных модифицирующих и технологических

добавок. Отличительной особенностью материалов серии Абрис является экологическая чистота, простота в применении, обеспечение длительной работоспособности в агрессивных средах и сложных климатических условиях. Материалы устойчивы к экстремальным перепадам температур от -60°C до $+140^{\circ}\text{C}$ и могут наноситься как на холодные, так и на горячие поверхности. Многофункциональные материалы серии Абрис обладают хорошей совместимостью с различными материалами и хорошими адгезионными свойствами при контакте со всеми сухими поверхностями.

Области применения материалов серии Абрис

- строительство зданий, сооружений, инженерных сетей различного назначения;
- авиастроение;
- машиностроение
- автомобилестроение;
- электротехника;
- атомная промышленность;
- судостроение;
- химическая промышленность;
- сельскохозяйственное производство;
- медицина
- производство бытовой техники

Надежность герметизации конструкций зависит не только от качества применяемого изолирующего материала, но и от конструктивно-технологического решения соединения. Для выбора оптимальных решений герметизации и изоляции материалами серии Абрис ООО «Завод Герметизирующих Материалов» выпустил более 20 нормативно-технических документов, имеющих характер руководств и указаний по применению.

Преимущества технологии применения системы Абрис:

- технологичность выполнения защиты сложных поверхностей за счет пласто-эластичных и самоклеящихся свойств материала;
- нанесение холодным способом (без предварительного прогрева);
- возможность выполнять изоляционные работы в условиях отрицательных температур до -20°C ;
- готовность материала к использованию на 100%;
- не требует сложного оборудования, тщательной подготовки поверхности;
- экологически безопасна.

ООО «Завод герметизирующих материалов» - предприятие, развивающееся на инновационной основе. Активный поиск путей и методов повышения конкурентоспособности производимой продукции, решение различных технических задач в области защиты конструкций, расширение областей применения материалов требует расширения сырьевого ассортимента, модификации компонентов функциональными группами для улучшения адгезионных, физико-механических свойств материалов или придания им новых свойств, использования в производстве новых достижений в области материаловедения.

***Секция 2 «Сырьевые компоненты клеев и герметиков.
Методы исследований и испытаний»***

Новые отверждающие системы для эпоксиднодиановых смол

***А. М. Абдуллина, К. А. Медведева (ksmedvedeva@rambler.ru),
Е. Н. Черезова***

***Казанский национальный исследовательский технологический
университет***

Благодаря наличию комплекса высоких эксплуатационных, технологических свойств и экологичности конечного продукта эпоксидные полимерные материалы применяются во многих областях промышленности. Как правило, необходимые эксплуатационные характеристики эпоксидных полимеров обеспечиваются отверждающей системой и условиями отверждения композиции.

В данной работе в качестве отверждающей системы была исследована комбинация аминофенольного соединения [1,2] с малеинизированным олигомером изопрена – углеводородной смолой «Пикар». В качестве контроля при отверждении использован аминофенол марки АФ-2.

Применение малеинизированной олигомерной добавки преследовало цель снижения хрупкости, а также увеличение адгезионной прочности клеевого соединения эпоксидного полимера.

Были приготовлены эпоксидные композиции с соотношением компонентов эпоксидная смола:аминофенольный отвердитель=100:30 частей массовых, содержащие до 7 % смолы «Пикар» от массы эпоксиднодиановой смолы. «Пикар» вводили в виде насыщенного

раствора в ацетоне, что позволило улучшить совместимость компонентов полимерной композиции и увеличить время жизни композиций в 2-3 раза по сравнению с композициями без олигомерной добавки.

Испытания эпоксидных композиций на адгезионную прочность при сдвиге склеенных внахлест алюминиевых пластин показали, что использование олигомерной смолы «Пикар» в качестве модифицирующей добавки позволяет увеличить прочность композиций в 1,5-2 раза.

Наилучшие характеристики показали отверждающие системы с содержанием смолы «Пикар» 5 % мас.

Литература

1. Медведева К.А. Синтез новых алкиламинофенольных отверждающих агентов для эпоксидных олигомеров / К.А. Медведева, Е.Н. Черезова // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2011. – Т. 14.- № 14. – С. 201-204.
2. Медведева К.А. Изучение влияния свойств новых аминофенольных соединений на отверждение эпоксидных смол / К.А. Медведева, Е.Н. Черезова, Т.А. Мангушева, Л.М. Пилишкина // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2011. – Т. 14. – № 18. – С. 313-315.

Адгезионные свойства системы ЭД-20-дисперсный наполнитель

***Т. В. Бранцева¹, С. О. Ильин¹, И. Ю. Горбунова², С. В. Антонов¹,
М. Л. Кербер² (brantseva@ips.ac.ru)***

¹ИНХС РАН, г. Москва; ²РХТУ им. Д.И. Менделеева, г. Москва

Клеящие материалы играют важную роль в народном хозяйстве, поскольку склеивание – один из самых экономичных и эффективных способов сборки различных деталей [1]. При этом одними из наиболее распространенных клеевых композиций для различных применений остаются системы на основе эпоксидных олигомеров. Это связано с их высокой адгезией к различным материалам, высоким механическим и теплофизическим свойствам, низкой усадкой при отверждении и умеренной стоимостью [2].

Тем не менее, эпоксидные композиции обладают одним существенным недостатком – низкими ударными свойствами. В связи

с этим активно предпринимаются настойчивые попытки их модификации для улучшения указанных показателей, например, используя смеси эпоксидных олигомеров с различными эластомерами и термопластами. В этом направлении накоплен значительный объем данных, однако, несмотря на наличие отдельных обнадеживающих результатов, полностью решить проблему повышения ударных характеристик с использованием этих подходов не удалось.

Появление и расширение доступности ряда новых (нано-) наполнителей в последние годы вызвало значительный интерес к возможности их использования для модификации эпоксидных композиций, однако адгезионные характеристики таких систем почти не изучены.

В связи с этим нами было проведено исследование адгезионных свойств эпоксидного олигомера ЭД-20, модифицированного различными видами дисперсных наполнителей. В качестве наполнителей были использованы природный натриевый монтмориллонит (ММТ) Cloisite Na⁺, органомодифицированный монтмориллонит Cloisite 30В и галлуазит (Halloysite).

Для улучшения качества диспергирования наполнителя использовали воздействие ультразвука. Качество диспергирования наполнителей в ЭД-20 оценивалось по изменению реологических свойств системы. Сдвиговая адгезионная прочность измерялась по ГОСТ 14759-69.

В соответствии с полученными реологическими данными, наилучшее диспергирование наполнителя в ЭД-20 было получено для систем с модифицированным ММТ, при использовании УЗ-воздействия.

Значения сдвиговой адгезионной прочности, полученные для исследованных систем при 2 % содержании наполнителя, приведены в таблице. В соответствии с приведенными данными, даже такое небольшое содержание дисперсного наполнителя приводит к существенному (на 40-65%) возрастанию сдвиговой адгезионной прочности ЭД-20. Максимальные значения наблюдались для модифицированного ММТ Cloisite 30В. Увеличение содержания наполнителей до 5% привело к снижению сдвиговой адгезионной прочности.

Таблица. Сдвиговая адгезионная прочность композиций на основе ЭД-20 с 2% (масс.) дисперсного наполнителя

Наполнитель	Сдвиговая адгезионная прочность композиций, без ультразвука, МПа	Сдвиговая адгезионная прочность композиций, 6 мин. ультразвука, МПа
Без наполнителя	80	
Cloisite Na ⁺	119	115
Cloisite 30В	125	132
Halloysite	105	113

Таким образом, для улучшения адгезионных свойств эпоксидных композиций можно использовать органомодифицированный ММТ Cloisite 30В в количестве 2 % масс. Введение такого количества модифицированного ММТ, в соответствии с литературными данными, может способствовать улучшению ударных свойств и трещиностойкости эпоксидной композиции.

Литература

1. Петрова, А. П. Клеящие материалы. Справочник /Под ред. чл.-корр. РАН, д-ра техн. наук Е.Н. Каблова, д-ра техн. наук С.Н. Резниченко. – М.: ЗАО «Редакция журнала «Каучук и резина», 2002, 196 с.
2. Potter, W. G. Epoxide resins. - New York: Springer; 1970.

Исследования в области синтеза реакционноспособных полифункциональных олигомеров

*М. Д. Ибрагимова, А. Г. Азизов (minaver-ibrahimova@rambler.ru)
Институт нефтехимических процессов им. академика
Ю. Г. Мамедалиева НАН Азербайджана, Баку*

Разработка эффективных способов синтеза реакционно-способных полифункциональных олигомеров на основе различных видов сырья, отличающихся по природе функциональных групп, входящих в их состав и, следовательно, по комплексу физико-механических свойств является актуальной задачей химии высокомолекулярных соединений.

Проводились детальные исследования по оксид-оксид и ангидридно-оксидной соолигомеризации пропиленоксида, глицидилового эфира метакриловой кислоты и ряда ангидридов дикарбоновых кислот и их смесей различного состава, получаемых на основе C_5 -фракции жидких продуктов пиролиза и определены оптимальные условия синтеза реакционноспособных олигомеров, содержащих в своем составе как простые и сложноэфирные группы, обеспечивающие высокие прочностные свойства конечных продуктов, так и функциональные кратные связи, представляющие интерес с целью создания на их основе новых полимерных материалов, обладающих ценным комплексом физико-механических свойств.

Синтезированные олигомеры, содержащие боковые кратные связи глици-дилметакрилатного звена использованы в качестве сомономера в реакциях сополимеризации со стиролом с получением привитых сополимеров, характеризующихся высокими прочностными свойствами, эластичностью и морозостойкостью, а также сшитого полимера характеризующегося повышенной теплостойкостью (120-165°C), твердостью по Бринеллю (173-205 Н/мм), адгезионной прочностью (5,6-8,5 МПа) и водостойкостью (водопоглощение за 24 часа 0,02-0,06 % мас.)

Результаты исследований синтезированных олигомеров в качестве компонента комплексного связующего в сочетании с эпоксидной смолой ЭД-20 или метилметакрилатом позволяют рассматривать их как эффективный связующий компонент для получения полимербетонов, отличающихся высокими прочностными свойствами (прочность на сжатие 70-110 МПа, на растяжение 20-30 МПа) и водостойкостью (водопоглощение за 24 час 0,5 % мас.).

Полученные полимеррастворы и полимербетоны рекомендованы для изготовления декоративно-отделочных изделий в общественных и промышленных сооружениях. Целесообразность применения полученных связующих в составе органоминеральных композиций в смеси с эпоксидной смолой ЭД-20 и минеральным наполнителем (мраморная мука, кварцевый песок) подтверждалась высокими физико-механическими свойствами композитов, в частности повышенной прочностью на сжатие (91-102 МПа), изгиб (70-75 МПа), тепло (178-190°C) и термостойкостью, водостойкостью (0,5 % мас.) и электрической прочностью.

Получение клеевых и реакционноспособных сополимеров на основе олигоэфиракрилатов и олигомерных каучуков

*Ю. Н. Анисимов, С. Н. Фурдуй, Ю. А. Анисимов (vant-hoff@mail.ru)
Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова*

Олигомерным каучуком (ОК) является полибутадиеновый олигомер марки Krasol LBH с молекулярной массой 3000 относительных единиц. Исследована кинетика привитой сополимеризации разных типов олигоэфиракрилатов (ОЭА) типа диакрилатов МГФ-9 и олигомеры уретантриметакрилата (Бис-ДМГ-уретан) к ОК в зависимости от состава исходных смесей олигомеров и иницирующих систем при температурах 20-40°C. На основе предыдущих опытов предложена эффективная система пероксид бензоила – диацетилацетонат кобальта или марганца.

Скорость сополимеризации смеси олигомеров возрастает пропорционально массовой доле ОЭА в исходной смеси, далее достигает максимума для МГФ-9 при массовой доле 0,75 и далее становится постоянной; для Бис-ДМГ уретана максимум достигается при 0,83 массовой доли. Установлено, что сополимеризация характеризуется достаточно высокой скоростью при температурах 20 – 40°C. Рассчитаны теоретические значения скорости сополимеризации на основе данных реакционной способности олигомеров и установлена их удовлетворительная сходимость с экспериментальными данными.

Установлен состав цепей олигомеров в полученных сополимерах методом ИК спектроскопии в сравнении с их составом в исходных смесях. На основе полученных данных рассчитаны Q-е факторы для исследованных олигомеров.

Исследованы основные физико-механические характеристики полученных сополимеров в зависимости от состава исходной смеси. Удельная ударная вязкость сополимеров возрастает для состава ОЭА в исходной смеси: МГФ-9 до 0,75 массовой доли, Бис-ДМГ уретана до 0,83 массовой доли. Методом экстракции полученных сополимеров установлены параметры: эффективность прививки и плотность сшивки, которые соответствуют возрастанию ударной вязкости сополимеров. Наибольшее значение этого параметра наблюдается для сополимеров на основе Бис-ДМГ уретана. Установлены оптимальные составы сополимеров с целью получения

ударопрочных композитов при условиях низкотемпературной сополимеризации.

Установлено также, что образцы, содержащие менее 0,50 массовой доли ОЭА, не обладают прочностными характеристиками. При увеличении содержания ОЭА от 0,25 до 0,50 массовой доли получают сополимеры, которые находятся в вязкотекучем состоянии. Такие сополимеры обладают невысокой адгезией, которая была измерена с помощью углового адгезиометра. В дальнейшем они могут быть использованы для приготовления клеевых композиций на основе ОЭА и ОК.

Литература

1. Донцов А.А., Канаузова А.А., Литвинова Т.В. Каучук-олигомерные композиции в производстве резиновых изделий. М.: Химия, 1986. 216 с.
2. Анисимов Ю.А., Николова О.Н., Анисимов Ю.Н. // ЖПХ. 2011. Т. 84. Вып. 5. С. 873-876.
3. Анисимов Ю.А., Даниленко М.А., Анисимов Ю.Н. // ЖПХ. 2013. Т. 86. № 2. С. 310-313.
4. Кардашов Д.А. Синтетические клеи. М.: Химия, 1976. 504 с.

Силан-функциональные полиуретановые олигомеры для однокомпонентных клеев и герметиков

А.Н.Кириллов (alexey.kirillov@bayer.com)
ЗАО «Байер», г. Москва

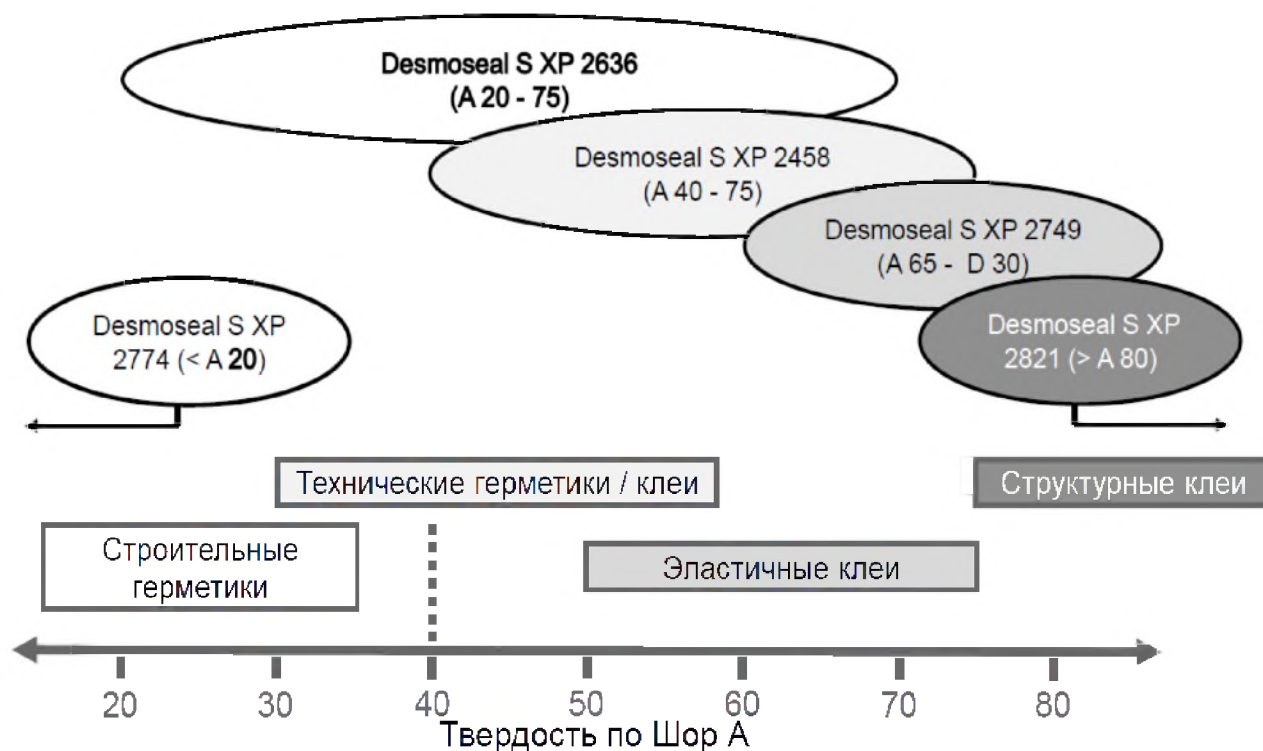
Лидирующую позицию в области полиуретановой химии прочно занимает компания «Байер». В 1937 г. сотрудник компании Отто Байер впервые в мире получил соединение, которое было названо полиуретаном. Компания «Байер» была первой, начавшей прикладное использование полиуретанов, и добилась в этой области значительных результатов. Одними из последних достижений компании «Байер» в области совершенствования полиуретановой химии явились разработка и запуск производства линейки силан-функциональных связующих для однокомпонентных клеев и герметиков.

Эти связующие выпускаются под торговой маркой Desmoseal и представляют собой модифицированные полиуретановые олигомеры, содержащие алкоксисилановые функциональные группы (STP-олигомеры). Такие олигомеры способны отверждаться влагой воздуха и формировать полимеры с уникальным комплексом свойств, а именно, сочетать в себе свойства материалов двух типов – силиконов и полиуретанов, при этом исключаются некоторые недостатки, свойственные последним. Так, по сравнению с изоцианат-содержащими компонентами полиуретанов, STP-олигомеры менее токсичны. В процессе отверждения они не выделяют углекислого газа, что исключает возможность образования пузырей и вспенивания. По сравнению с силиконами STP-олигомеры быстрее отверждаются, а полимеры на их основе имеют более высокую когезионную прочность, обладают лучшей гидролитической стойкостью и способностью к перекрашиванию [1].

STP-олигомеры, производимые компанией Байер

Продукт	Форма поставки	Вязкость при 23 °С, мПа·с	Применение
Desmoseal S XP 2774	100%	около 55,000	«мягкие» рецептуры с очень низким модулем и высоким удлинением
Desmoseal S XP 2636	100%	32,000- 42,000	«мягкие» рецептуры с низким модулем и высоким удлинением
Desmoseal S XP 2458	90% в Mesamoll	30,000- 40,000	«жесткие» рецептуры с высоким модулем и средним удлинением
Desmoseal S XP 2749	100%	около 5,000	низковязкие, «жесткие» рецептуры с высоким модулем
Desmoseal S XP 2821	100%	около 25,000	«жесткие» рецептуры с высокой прочностью на сдвиг

Полимеры на основе олигомеров Desmoseal можно разместить в следующей последовательности по шкале твердости и способу применения:



На основе STP-олигомеров Desmoseal можно получать однокомпонентные клеи и герметики с высокими эксплуатационными характеристиками, для различных областей применения. В последнее время активно ведутся работы по изучению использования STP-олигомеров в покрытиях.

Литература

1. Mathias Matner / Silane-terminated polyurethanes for adhesives and sealants // Asia Pacific Coatings Journal. - June 2009, - P.20-21
2. Пат. 5990257 США. Process for producing prepolymers which cure to improved sealants, and products formed thereby / R.Johnston, P.Lehmann // Оpubл.1999
3. Пат. 3632557 США. Vulcanizable silicon terminated polyurethane polymers / G.Brode, L.Conte and etc // Оpubл.1972
4. Пат. 6998459 США. Polyether urethanes containing one reactive silane group and their use in moisture-curable polyether urethanes / R.Roesler, D.Crawford, K.Frisch and etc // Оpubл.2006.

Перспективные связующие для композитов на основе биовозобновляемых компонентов

*И. В. Бессонов, А. В. Полежаев, М. Н. Кузнецова, Е. Д. Плотникова
(ivb@emtc.ru)*

МГТУ им. Н. Э.Баумана, г. Москва

Современные технологии производства полимерных композиционных материалов накладывают жесткие ограничения на реологические свойства связующих. Вязкость полимерной композиции, используемой для производства полимеров с помощью современных энергосберегающих технологий, таких как вакуумная инфузия и RTM, не должна превышать 300-400 сПз, в то время как наиболее распространенные эпоксидные смолы, производные бисфенола А, имеют вязкость, на порядок превышающую эти значения (>3500 сПз). Для ее уменьшения используют активные разбавители, что в большинстве случаев сопряжено с ухудшением термомеханических характеристик.

Количество и тип активного разбавителя влияют на технологические и эксплуатационные характеристики конечного изделия. В качестве активного разбавителя нами были предложены фурфуролацетоновые смолы - производные *фурфурола*, продукта переработки распространенного и доступного растительного сырья. Как активный разбавитель, фурфурол-ацетоновый мономер (ФАМ) значительно понижает вязкость системы, не оказывая влияния на термомеханические свойства конечного изделия.

В ходе работы была оптимизирована методика синтеза ФАМ – продукта конденсации фурфурола и ацетона, в результате которой была получена смесь фурфурилиденацетона и дифурфурилиденацетона (1:1), и исследованы композиционные системы эпокси-диановая смола ЭД-20 (100 частей) - ФАМ (0-30 частей) с различными катионными и аминными отвердителями – ТЭАТ и $\text{VF}_3 \cdot \text{MeNH}_2$, ПЭПА, ДЭТА, ДЭА, 4,4'-диаминодифенилметан.

Показано, что фурфуролацетоновая смола может являться эффективным активным разбавителем для эпоксидиановых смол. Так, уже при 45-50°C вязкость эпоксифурановых композиций достигает 400 сПз, что позволяет рассматривать их в качестве связующих для вакуумной инфузии и RTM.

Методом ИК-спектроскопии было доказано совместное отверждение фурфуролацетоновой и эпоксидной смолы при катализе кислотами Льюиса. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии определены температуры стеклования полученных полимерных материалов и установлены их незначительные (на 5-10%) снижения, по сравнению с исходной эпоксидиановой смолой.

Предложенная система требует дополнительного изучения, направленного на подбор оптимального количества отвердителя и оптимального режима отверждения.

Литература

1. Полежаев А.В., Бессонов И.В., Нелюб В.А и др. Исследование реакции конденсации фурфурола с ацетоном. // Энциклопедия инженера-химика. Интенсификация химико-технологических процессов. – 2013. - №1. - С.36-43.
2. Бессонов И.В., Полежаев А.В., Кузнецова М.Н. и др. Реологический и термический анализ низковязких эпоксиэфурановых композиций. // Клеи. Герметики. Технологии. – 2013. - №4. – С. 29-33.

Критерии выбора растворителей для растворных эластомерных адгезионных композиций

*Ю. А. Наумова (naumova_yulia@mail.ru)
МИТХТ им. М.В. Ломоносова, г. Москва*

Большая часть используемых в настоящее время эластомерных клеев представляет собой растворы полимеров в летучих растворителях [1–9]. Несмотря на настойчивые требования со стороны экологов сократить применение растворных клеев, ежегодный рост их производства в Западной Европе составляет в среднем около 5%. Это обусловлено не только экономическими соображениями – зачастую водные дисперсии дороже и менее технологичны, чем растворные клеи, – но и невозможностью их использования в ряде технологических процессов, а также в определенных климатических зонах [10].

Растворитель в клее служит, прежде всего, для того, чтобы перевести полимер в вязкотекучее состояние [2, 8, 9]. В свою очередь, это улучшает способность смачивания адгезивом субстрата, облегчает

возможное проникновение клея в рельеф поверхности субстрата и обеспечивает необходимый контакт между адгезивом и субстратом. Согласно современным научным представлениям растворитель в клеевых композициях не является индифферентным компонентом системы, а определяет не только технологические свойства адгезионных композиций, но и эксплуатационные характеристики клеевых соединений [2, 6, 7, 11, 12].

В качестве объектов исследований влияния растворителя на комплекс свойств растворных эластомерных клеев представлены клеевые композиции на основе хлоропреновых (ПХП), бутадиен-нитрильных каучуков (БНК) и полиуретановых термоэластопластов (ПУ), а также адгезивы, полимерная основа которых представлена смесями полимеров.

В работе отражены результаты по исследованию влияния растворителя как мощного рецептурно-технологического фактора на комплекс технологических свойств – вязкость, смачиваемость субстратов, жизнеспособность, клейкость, и эксплуатационных свойств растворных эластомерных адгезионных композиций на основе перечисленных эластомеров.

Интерпретация экспериментального материала как зарубежными, так и отечественными исследователями в основном осуществляется, во-первых, по отдельно выбранным комбинациям, во-вторых, отмечаются тенденции, основанные на качественном разделении растворителей («хороший» – «плохой», растворитель – нерастворитель) [2, 11, 14]. Это не позволяет сделать однозначные заключения по рекомендации оптимальных составов растворителей, особенно смесевых, с учетом требований по обеспечению комплекса свойств адгезионных композиций. При этом следует особо отметить множество неиспользованных возможностей, связанных с синергическим действием компонентов в такого рода смесевых растворителях.

В связи с этим материалы комплексного исследования свойств клеевых композиций при использовании синергических систем растворителей различной химической природы и предлагаемые подходы к интерпретации полученных результатов представляют собой интересные как с научной, так и с практической точек зрения результаты.

На основании анализа полученных данных сформулированы требования к растворителю как компоненту клеевой композиции,

осуществлена оптимизация технологических основ получения растворных адгезионных композиций с учетом выбора растворителя (термодинамическое качество растворителя, стоимость, летучесть, влияние на адгезионные свойства клеев и физико-механические свойства клеевых пленок). Реализован, разработанный в работах [15] тополого-графовый подход к созданию систем растворителей, проявляющих синергический эффект, что обеспечивает комплекс требуемых свойств адгезионных композиций на основе ПХП. Проведена разработка конкурентоспособных по отношению к существующим отечественным и импортным аналогам адгезионных композиций холодного отверждения на основе новых марок бутадиен-нитрильных каучуков – ПБНК-33, ПБНК-40, термопластичных полиуретанов с комплексом адгезионных, прочностных, эксплуатационных свойств, удовлетворяющих требованиям современной техники, а также позволяющих расширить области их применения.

Литература

1. Петрова, А.П. Клеящие материалы: Справочник / А.П. Петрова. – М. : ЗАО «Редакция журнала «Каучук и резина», 2002. – 196 с.
2. Поциус, А. Клеи, адгезия, технология склеивания / А. Поциус : под ред. Г. В. Комарова. – СПб. : Профессия, 2007. – 376 с.
3. Кинлок, Э. Адгезия и адгезивы / Э. Кинлок. – М.: Мир, 1991. – 484 с.
4. Вильнав, Ж.-Ж. Клеевые соединения / Ж.-Ж. Вильнав. – М. : Техносфера, 2007. – 384 с. ISBN 978-5-94836-127-7.
5. Кардашов, Д.А. Конструкционные клеи / Д.А. Кардашов. – М: Химия, 1980.– 288 с.
6. Люсова Л.Р. Некоторые особенности создания клеевых эластомерных композиций / Л.Р.Люсова, В.А. Глаголев // Вестник МИТХТ, 2007. – Т.2. – № 4,. – С. 32-35.
7. Люсова Л. Р. Физико-химические и технологические основы создания эластомерных клеевых композиций : дис...док. тех. наук : 05.17.06 23.04.2007 / Люсова Людмила Ромуальдовна. М., 2007. – 296 с.
8. Фрейтаг, В. Краски, покрытия и растворители / В.Фрейтаг, Д.Стойе. – СПб: Профессия, 2007. – 528 с.

9. Брок, Т. Европейское руководство по лакокрасочным материалам и покрытиям / Т. Брок, М. Гротеклаус, П. Мишке. – М. : ООО «Пейнт-Медиа», 2004. – 548 с.
10. Котова, С.В. Адгезионные композиции холодного отверждения на основе бутадиен-нитрильного каучука : дис...канд. тех. наук : 051706 : защищена 21.12.09 : – М., 2010. – 146 с.
11. Дринберг, С.А. Растворители для лакокрасочных материалов: Справочник / С.А. Дринберг, Э.Ф. Ицко. – СПб: ХИМИЗДАТ, 2003. – 216 с.
12. Наумова, Ю. А. Синергические системы растворителей для адгезионных композиций на основе хлоропреновых каучуков : дис...канд. тех. наук : 051706 : защищена 24.12.01 : утв. 15.03.02 / Наумова Юлия Анатольевна. – М., 2001. – 205 с.
13. Люсова Л.Р., Польсман Г.С., Резниченко В.С., Глаголев В.А. Клеи на основе галогенсодержащих полимеров. М: Тематический обзор. ЦНИИНефтехим, 1987 – 70 с.
14. Тагер, А.А. Физикохимия полимеров / А.А. Тагер. – М. : Научный мир, 2007. – 576 с.
15. Наумова, Ю.А. Тополого-графовые принципы исследования динамики формирования адгезионных соединений при использовании смесевых растворителей. / Ю.А. Наумова и [др.]. //1 Всероссийская конференция по каучуку и резине. Тез. докл. – Москва, 2002. – с. 290-291.

**О кинетическом подходе в методах исследования
эластичных адгезивов**

*Г. П. Сафонов, П. В. Воробьев, А. В. Булдаков (vniiemsto@mail.ru)
ОАО «Корпорация «ВНИИЭМ» г. Москва*

При деформировании полиуретановых наполненных эластомеров наблюдается специфическое поведение деформации. Ее зависимость от напряжения деформации и температуры позволяет найти параметр аналогичный адгезии. Количественные соотношения между адгезионными свойствами и молекулярной подвижностью были установлены при построении зависимости адгезионной прочности эпоксидно-каучуковых составов к полиимидной пленке от коэффициента вращательной диффузии в них радикала-зонда. При

этом может быть вычислена энергия активации адгезионного разрушения, равная 7 ккал/моль, что соответствует водородной связи уретана и активных групп наполнителя, в качестве которого использовалось мелкодисперсное стекло марки Флинт-1. По аналогии с уравнением Журкова

$$k = k_0 e^{\frac{E_{акт} - \alpha F}{RT}}$$

получен параметр разрушения наполненных эластомеров α , который равен $1,2 \times 10^{-21}$ см³ и совпадает с параметрами разрушения для известных каучуков. Корреляцию адгезии с энергией активации можно объяснить тем, что параметры подвижности отражают движение молекулярного сегмента под влиянием температуры или электрического поля и температуры, где для перехода из одного состояния в другое необходимо преодоление потенциального барьера, равного величине $E_{акт}$. При этом, параметр разрушения адгезионного соединения равен 10^{-7} см².

С другой стороны, отслоение адгезива от подложки носит также кинетический характер и для удаления сегмента от поверхности требует также преодоления такого же барьера с помощью механического напряжения. Можно предположить близость этих сегментов и тогда полученная корреляция свидетельствует об идентичности их поведения при электрических, тепловых и механических воздействиях.

Для подтверждения сделанных предположений была увеличена энергия активации подвижности эпоксидной матрицы за счет реакции полиарилатов с эпоксидной смолой и водой, в том числе тяжелой и получено увеличение адгезии в рамках корреляционной зависимости адгезии и энергии активации.

С увеличением количества нитрильного каучука в неотвержденной полимерной композиции растет подвижность сегментов, при этом одновременно увеличивается величина сегмента у отвержденной композиции, в том числе за счет увеличения массивных боковых групп, что приводит к росту адгезии к поверхности полиимидной пленки за счет увеличения энергетического перехода ($E_{акт}$) из одного равновесного состояния, наиболее близкого к поверхности, в другое – состояние полного адгезионного разрушения.

Литература

1. Сорокин А.М., Булдаков А.В., Воробьев П.В. Оптимизация технологического процесса создания электроизоляционных систем. Журнал «Электротехника» №3 2007 с.61-64.
2. Пак В.М., Папков А.В., Воробьев П.В. Перспективные изоляционные материалы для систем изоляции электрических машин. Журнал «Электротехника» №4 2011 с.23-26.
3. Берлин А.А., Басин В.Е. Основы адгезии полимеров.-М.: Химия, 1974, 392 с.
4. Санжаровский А.Т. Методы определения механических и адгезионных свойств полимерных покрытий. М.: Наука, 1974, 115 с.
5. Воюцкий С.С., Раевский В.Г., Ягнятинская С.М. Влияние на адгезию полимеров их физического состояния. Высокомолек. соед. В сб.: Адгезия полимеров, 1963, с. 128-133.
6. Сафонов Г.П., Пак В.М., Ким К.С., Каплунов И.Я., Букин Б.А. Исследование адгезии эпоксидных смол, модифицированных нитрильными каучуками. «Пластические массы» 1977 №9, с. 9.
7. Энтелис С.Г., Ольхов Ю.А. Исследование молекулярной подвижности в полиэфирах и сшитых полиуретанах на их основе. Журнал Высокомолекулярные соединения №2 1975 с. 343-351.
8. Эбич Ю.Р., Евдокименко Н.М. Исследование кинетических особенностей отверждения карбоксилсодержащих каучуков. В. сб.: Новые материалы и процессы в резиновой промышленности, Днепропетровск, 1973, вып. 1, с. 146-155.
9. Отверждение эпоксидных полимеров, модифицированных каучуком /И.М. Гурман, В.П. Пшеницина, Л.А. Гриневская, М.С. Акутин.- Пласт. Массы, 1970, №3, с. 41-44.
10. Сафонов Г.П., Пак В.М. Исследование закономерностей деформации эластичных компаундов. Труды «ВНИИЭМ» 1978 г, т.54, с. 57-64.
11. Энтелис С.Г., Сафонов Г.П., Назарова И.И., Ольхов Ю.А. Зависимость диэлектрических свойств олигомера от времени и частоты при синтезе из него сетчатого полиуретана. «Высокомолекулярные соединения» №9, 1969 г., с. 667-669.

Исследование кинетики процессов пропитки тканых наполнителей

*А. С. Бородулин (mail@emtc.ru)
МГТУ им. Н.Э. Баумана, г. Москва*

Реологические свойства связующих являются важнейшими технологическими характеристиками, поскольку они однозначно определяют все технологические режимы пропитки. Их значение еще более увеличивается при использовании инфузионной технологии, поскольку движение связующего осуществляется без дополнительно прикладываемого давления, только на счет разрежения, созданного с использованием вакуумного мешка. В отличие от препреговой технологии, где есть возможность оценить качество пропитки и в том случае, если оно не удовлетворительно, то не использовать такой препрег, при инфузионном методе о качестве пропитки можно будет судить только после полного окончания всего технологического процесса. Таким образом, с одной стороны инфузионные технологии позволяют существенно ускорить процессы изготовления деталей из ПКМ, а с другой стороны требуется разработка новых методов контроля качества пропитки.

Традиционно, для характеристики реологических свойств связующего использовали показатели кинематической и динамической вязкости, скорости и напряжений сдвига. Однако существующие стандартные методики не позволяют определять реологические свойства связующего непосредственно в процессе пропитки волокнистого наполнителя, поскольку не учитывают свойства системы связующее-волокнистый наполнитель.

Целью настоящей работы является исследование кинетики процессов пропитывания волокнистых наполнителей различными связующими.

Изучение этого процесса проводили в режимах смачивания и фильтрации. Первый режим заканчивался при появлении капли жидкости с внешней стороны образца и сразу начинался процесс фильтрации. В обоих случаях скорость пропитывания сканировали в широком диапазоне давлений, дискретность которого устанавливали опытным путем, при этом полагали, что фронт жидкости остается плоским и перпендикулярным оси капилляра.

Приведены результаты экспериментальных исследований, которые позволили определить значения капиллярных давлений, динамических углов смачивания и других параметров, определяющих динамику течения связующих в капиллярах волокнистого наполнителя. Экспериментально установлено, что в результате контакта эпоксидного связующего с поверхностью углеродного волокна возникают два твердообразных граничных слоя. Определены значения их толщин и значения коэффициентов, характеризующих кинетику нарастания их прочности для различных марок связующих.

Применение фазохронометрического метода для исследования соединений с адгезионными материалами

А. С. Комшин, К. Г. Потапов, А. В. Игнатов
(kozyr.ru@mail.ru)
МГТУ им. Н.Э. Баумана, г. Москва

Оценка качества изделий, в которых применяются адгезивные соединения, является важной задачей современного машиностроения. Необходимо отметить, что ее решение требуется не только на стадии изготовления изделия, но и в процессе эксплуатации соединения, которое испытывает воздействие рабочих нагрузок.

Клеевые соединения имеют широкую область применения и обладают рядом преимуществ по сравнению с другими методами получения неразъемных соединений [1].

Особая сложность на стадии изготовления возникает при сборке в серийном, крупносерийном и массовом производстве, когда контроль необходимо осуществлять в условиях потока, при применении средств механизации и автоматизации транспортировки изделия по сборочным постам. В настоящее время, в силу сложности решаемых задач, наибольшее применение приобрел метод выборочной проверки изделия-представителя. Главный недостаток указанного метода – отсутствие полного контроля всех выпускаемых изделий.

В рассматриваемой работе предлагается при контроле качества клеевого соединения использовать электрорезистивные и электроёмкостные методы измерений.

Суть электрорезистивного метода заключается в том, что измеряется переходное электрическое сопротивление клеевого шва. Расчёт переходного сопротивления можно произвести по формуле [2]:

$$R_{II}(S_k) = \rho \cdot C \cdot \frac{\sqrt{HB}}{P_k^b}, \quad (1)$$

где ρ – удельное электрическое сопротивление, [Ом*мм]; C – коэффициент, зависящий от степени чистоты поверхности; HB – твёрдость поверхности по Бринеллю, [кгс/мм²]; P_k – контактное давление [кгс]; b – показатель степени, зависящий от вида и формы зоны контактирования.

При отличии площади контакта склеиваемых поверхностей от эталона или из-за развития дефекта внутри клеевого шва изменится контактная сила и коэффициент b , а, следовательно, и сопротивление контакта.

Более информативным параметром является ёмкость контакта.

Так как поверхности склеиваемых деталей разделены клеем, который является диэлектриком, то можно говорить о конденсаторе, ёмкость которого для плоских деталей можно рассчитать по классической формуле:

$$C_k = \frac{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot S}{d}, \quad (2)$$

где ε – диэлектрическая проницаемость клея; ε_0 – электрическая постоянная [Ф/мм]; S – площадь обкладок конденсатора [мм²]; D – расстояние между обкладками [мм].

Если слой клея настолько тонкий, что контакт происходит по микронеровностям, то можно использовать следующую формулу:

$$C_{II} = \frac{5,82\varepsilon_0 \sqrt{r_{np} F_k} (1-\mu)^2}{E_{np} \cdot a_m^{1,5}} \cdot \left(2\varepsilon_1 + 2\varepsilon_1 \cdot \frac{(h_m - a_m)^2}{a_m^2} + 4\varepsilon_1 h_m \left(\frac{0,5}{\sqrt{h_m - a_m + a_n}} + \frac{1}{\sqrt{a_m - a_n}} \right) \right) \quad (3)$$

$$r_{np} = \frac{r_1 \cdot r_2}{r_1 + r_2}$$

где ε_0 – диэлектрическая постоянная [Ф/м]; ε_1 – относительная диэлектрическая проницаемость; r_{np} – приведённый радиус неровностей [мм]; F_k – контактное усилие на сопрягаемых поверхностях [кгс]; μ – коэффициент Пуассона; E_{np} – приведённый модуль Юнга [кгс/мм²]; h_m – максимальная высота выступов [мкм]; a_m

– максимальное внедрение выступов [мкм]; $a_{\text{п}}$ – минимальное внедрение выступов [мкм].

При этом

$$F_k = \frac{\sin \Delta \alpha}{a \cdot b \cdot \cos \alpha_B \cdot \cos \alpha_a} \cdot S_k^2 \quad (4)$$

$$E_{np} = \frac{E_1 \cdot E_2}{E_1 + E_2}$$

Проведенные исследования клеевых соединений стальных образцов с эпоксидным клеем на основе ЭД-20 представлены на рисунке, где приведены примеры измерения сопротивления и емкости соединения с различной толщиной и дефектностью. Измерения проводились с помощью цифрового RLC измерителя E7-8.

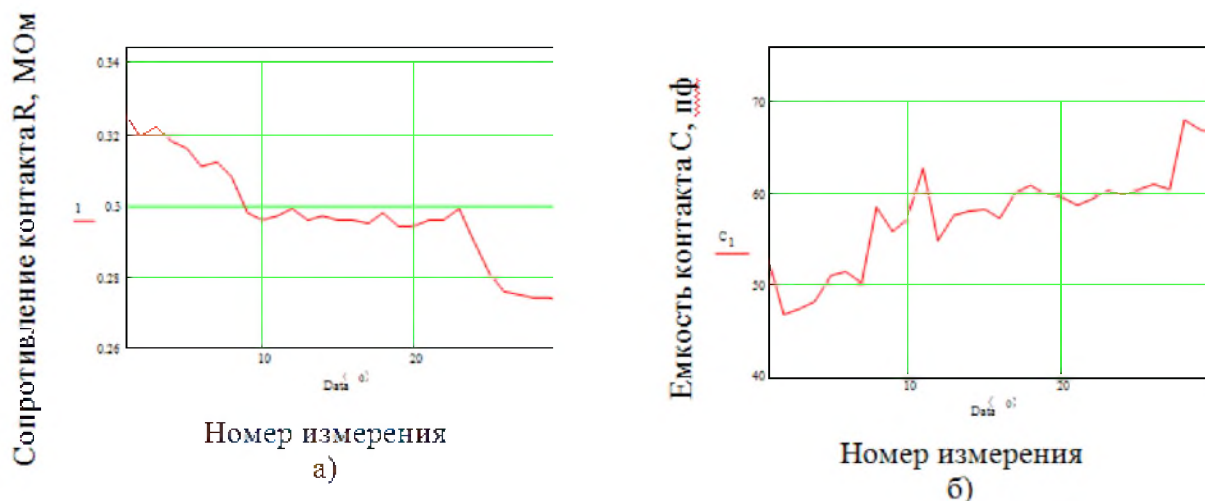


Рис. Результаты контрольных измерений клеевого соединения
а – по сопротивлению, б – по емкости

Представленные результаты доказывают возможность стабильного контроля качества клеевого шва на наличие дефектов, без уточнения их природы и локализации. Разработанный метод позволяет встраивать оборудование в автоматические сборочные линии для глобального контроля и проводить выборочный контроль изделий на разных этапах эксплуатации изделия.

Литература

1. Игнатов А.В. Применение клеев при сборке изделий в машиностроении: Учебное пособие. — М.: Изд. МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2000. - 43 с.
2. www.tech-e.ru. Радиочастотные электрические соединители.

Методика замера липкости препрегов

*В. И. Постнов, О. Л. Бурхан, О. Ю. Мантусова (untcviam@viam.ru)
Ульяновский научно-технологический центр ВИАМ*

Липкость препрега – это технологическая характеристика, которая характеризует качество адгезии его между слоями или к выклеочной оснастке. Она зависит от природы и содержания полимерного связующего и инертных летучих, технологической подготовки препрега, температуры и влажности окружающей среды. При работе с препрегами соотношение компонентов в них является непостоянным, так как при снятии с препрега разделительной пленки или подложки всегда удаляется какое-то неизвестное количество смолы [1]. Колебания температуры и влажности в помещении также меняют технологические свойства препрега. Следовательно, контроль липкости в процессе производства и переработки препрегов в детали из ПКМ является актуальной задачей для формирования качественных конструкций с высокой эксплуатационной надежностью.

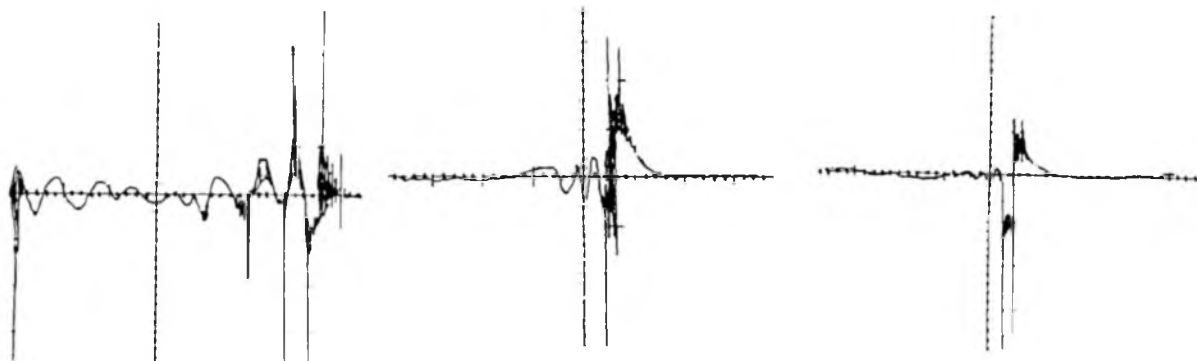
Для оценки липкости полимерных связующих можно использовать связь акустической эмиссии с когезионным разрушением адгезионных соединений. Акустическая эмиссия (АЭ) представляет собой излучение материалом механических волн, вызванное динамической локальной перестройкой внутренней структуры. Акустическая эмиссия возникает как в микро, так и в макропроцессах [2].

Количественные и качественные параметры акустической эмиссии вязкого разрыва полимерного связующего в оценке липкости препрега сопряжены с неоднозначностью условия контакта, где вносятся дополнительные погрешности, связанные с микрошероховатостью рельефа за счет армирующего материала, влиянием сил межфазового взаимодействия, механическими условиями, внешними взаимодействиями и т.д. Учет всех сопутствующих явлений вносит дополнительные коррективы регистрации и наблюдения происходящих процессов с помощью АЭ систем контроля.

Рассматриваемая методика определения липкости основана на методе нормального отрыва адгезива от индентора. Устройство приборов для качественного определения липкости основано на измерении усилия отрыва цилиндрических дисков от поверхности клевого слоя. Усилие отрыва, приходящееся на единицу площади контакта, выражает собой величину липкости клея.

На рисунке показаны осциллограммы акустического отрыва поверхности датчика от препрега при различных температурах измерения. Заметны характерные признаки импульсной реакции вязкого разрыва контакта, зависящие от реологических свойств матричной основы препрега.

Сравнивая рисунки можно заметить, что увеличение температуры испытания выявило наличие двух отдельных механизмов вязкого разрушения связей межмолекулярного взаимодействия, что соответствует результатам снятых методом нормального отрыва [3].



295°K

315°K

325°K

Влияние температуры на изменение акустического сигнала ЭДТ-69 Н

По рассмотренной методике проводилось исследование параметра липкости связующего РСН при температуре от 20 до 60°С, нанесенного на тканый наполнитель (стеклоткань Т-15(П)-76).

Для оценки влияния на липкость препрегов летучих веществ исследовалось их содержание и количество растворимой смолы. Измерение липкости производились в соответствии с ТР 1.2.1657-2000.

По результатам проведенных исследований можно сделать вывод, что препреги на связующем РС-Н достаточно хорошо хранятся даже при комнатной температуре в течение не менее, чем 8-9 месяцев, что видно из стабильного содержания растворимой смолы в связующем препрега, которое не снижается ниже 97 % во время всего периода хранения.

Полученные результаты по оценке липкости препрегов и исследования свойств показывают актуальность и возможность применения разработанной методики в процессе производства изделий из полимерных композиционных материалов. Совместное использование АЭ и методов нормального отрыва могут быть использованы при изучении реологии, релаксационных процессов в сложных высоко-

молекулярных смесях и характера поверхностных явлений контакта слоев препрега при выкладке технологического пакета.

Литература

1. Справочник по композиционным материалам: В 2-х кн. Кн. 2. Под редакцией Дж. Любина. Пер. с англ. М.: Машиностроение. 1988.
2. Иванов В.И., Бигус Г.А., Власов И.Э. Акустическая эмиссия: Учебное пособие. М: Спектр. 2011. 192 с.
3. Постнов В. И., Никитин К. Е., Петухов В. И., Бурхан О. Л., Орзаев В. Г. Метод и устройство для определения липкости препрегов // Авиационные материалы и технологии. 2009. №3. С. 29-33.

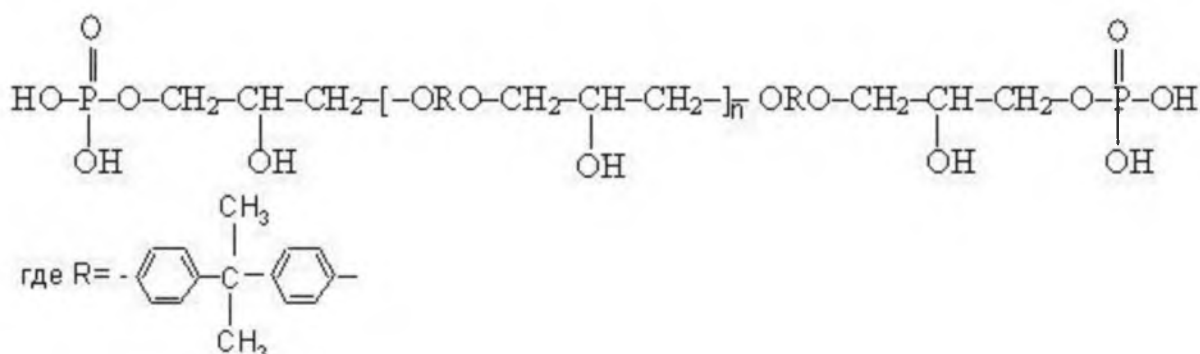
Обоснование технологии синтеза моноолигоэфирдифосфатов в среде активных растворителей – сопленкообразователей

Е.П. Константинова, О.Е. Голицына, П.В. Николаев
(*konst@isuct.ru*)

Ивановский государственный химико-технологический университет

В результате функционализации эпоксидных олигомеров кислотами и ангидридами кислот получают эпоксиэфиры – пленкообразующие вещества для лакокрасочных материалов с новым комплексом свойств полимеров и покрытий на их основе.

Для систем противокоррозионных огнезащитных полимерных покрытий предложена технология синтеза олигоэфирфосфатов (ОЭФ) линейной структуры на основе диановых эпоксидных олигомеров (ЭО) и ортофосфорной кислоты (ОФК):



Возможность образования ОЭФ с линейной структурой молекул обусловлена тем, что константы скорости последовательно-параллельных реакций образования моно- и диэфиров в реакциях ОФК с фенилглицидиловым эфиром (модельная реакционная система) различаются незначительно. Константа скорости образования триэфиров сравнительно низкая. По этой причине вероятность разветвления при синтезе ОЭФ линейной структуры на основе ЭО мала.

Выбран способ полиприсоединения в среде реакционно-способных кетонов. Для синтеза применяли кислотный и эпоксидный полуфабрикаты, в состав которых вводили органический растворитель – циклогексанон (ЦГН). С целью увеличения выхода продукта моноприсоединения к ОФК эпоксидный полуфабрикат вводили порционно в кислотный. В ходе реакции эпоксидных групп с ОФК наблюдали экзотермический эффект. Использованный растворитель - ЦГН в кислой среде способен образовывать пленкообразующие олигомеры и полимеры. В процессе синтеза ОЭФ в среде кетонов образуются не только фосфатные, но и концевые 1,3-диоксолановые структуры, наличие которых в молекуле обуславливает их термо-реактивность. Получаемые по растворной технологии ОЭФ подвергаются гомоотверждению и отверждают низкомолекулярные ЭО, при этом покрытия на их основе обладают хорошей эластичностью.

Были получены и исследованы ОЭФ с применением концентрированной и обезвоженной пентоксидом фосфора кислотами. Показано, что применение для синтеза обезвоженного кислотного полуфабриката приводит к получению олигоэфир-фосфатных лаков с вязкостью, превышающей в 2 раза значения вязкости лаков на основе ОЭФ, полученных с применением 75,6%-ой кислоты, что объясняется возможной конденсацией ОФК в процессе приготовления безводной кислоты, а также ростом молекулярной массы полициклогексанона.

Литература

1. Константинова Е.П. Ортофосфорная кислота и её производные для синтеза полимеров и обработки поверхности /Е.П. Константинова, П.В. Николаев // Изв.вузов. Химия и химическая технология. - 2007. – Т.50 – вып. 3. - С.79 – 83 .
2. Константинова Е.П. Активные растворители в синтезе олигоэфирацильных производных эпоксидных олигомеров и неограниченных кислот / Константинова Е.П., Николаев П.В., Лаптева

Н.В. // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. — 2011. — Т. 54, Вып. 9. — С. 80 – 85.

3. Константинова Е.П., Надежин П.А., Николаев П.В. Синтез димерных поверхностно-активных веществ – олигоэфиралкилфосфатов. / Дизайн. Материалы. Технология. - 2012 . – с. 20 – 23.

4. Константинова Е.П., Николаев П.В., Улыбина Е.Г. Олигоэфирфосфаты – основа эффективных антикоррозионных вспучивающихся систем полимерных покрытий./ Коррозия: материалы, защита. 2012. — 8. — с. 41-46.

5. Константинова Е.П., Николаев П.В., Голицына О.Е. Разработка технологии синтеза олигоэфирфосфатсульфатов - продуктов полифункционального назначения. - Восьмая Санкт-Петербургская конференция молодых ученых с международным участием «СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ НАУКИ О ПОЛИМЕРАХ» СПб: ИВС РАН, 2012. – 39 с.

6. Николаев П.В., Константинова Е.П. Экологические проблемы в технологии лакокрасочных покрытий и их решение с помощью олигоэфирфосфатов. / Экология и промышленность России. 2012 . – 9. – с. 50 – 53.

Гидролитическая поликонденсация этилсиликатов – эффективный путь к получению органо-неорганических полимеров

В. А. Войтович

Нижегородский региональный центр наноиндустрии

Одно из наиболее интенсивно развиваемых направлений полимерной химии – получение органо-неорганических композитов. Под таким термином понимают пластмассы, в которых неорганический компонент существует в виде наночастиц. И в этом их принципиальное отличие от пластмасс, наполненных традиционными грубодисперсными наполнителями.

Наночастицы, обладая высочайшей поверхностной энергией, даже при небольшой их объемной доле, «сшивают» макромолекулы полимера в прочные трехмерные структуры за счет сил физической природы. И в этом отличие органо-неорганических композитов от

пластмасс, в которых трехмерную структуру матрицы получают за счет химических «сшивателей».

В качестве наночастиц в органо-неорганических композитах чаще всего в настоящее время используют диоксид кремния, который получают «золь-гель» процессом из тетраэтоксисилана или чаще из продуктов его гидролитической поликонденсации – этилсиликата-32 (ЭТС-32) или этилсиликата-40.

Автором в течение ряда лет изучается влияние этилсиликатов на многие виды полимеров. Установлена высокая эффективность воздействия этилсиликатов на водные дисперсии полимеров, на эпоксидные олигомеры. Так, при введении ЭТС-32 в количестве 3-5% к массе поливинилацетатной дисперсии (ПВАД) удается получать покрытия из нее, стойкие к воде, с высокой адгезией к стали, алюминию. Такое улучшение свойств позволило на основе ПВАД, а также акрил-стирольных дисперсий создать грунтовки - преобразователи продуктов коррозии, лакокрасочные материалы, образующие покрытия, устойчивые в атмосфере.

Небезынтересно отметить, что водостойкость полимерных тел, полученных из ПВАД, совмещенной с ЭТС-32, повышается по всему комплексу показателей, которыми описывают это свойство, а именно теплоте набухания, скорости поглощения воды и скорости высыхания, сорбции и десорбции паров, сохранению адгезионной прочности при увлажнении.

ПВАД, введенная в цементные смеси, подвергается щелочному гидролизу. ЭТС-32 подавляет этот процесс, что открывает перспективу использования ПВАД для получения цементно-поливинилацетатных бетонов.

ЭТС-32 оказался высокоэффективным модификатором эпоксидных олигомеров. В момент смешивания он снижает их вязкость, что полезно в технологическом отношении, а впоследствии, в результате гидролитической поликонденсации самопроизвольно проходящей в системе эпоксиолигомер - аминный отвердитель превращается в наночастицы диоксида кремния, которые повышают физико-механические свойства, например прочностные показатели, теплостойкость, термостабильность, возрастает хемостойкость, снижается набухание в растворителях. Эффективен ЭТС-32 и как модификатор полиуретанов, карбамидных смол, битума, олиф, шеллака и ряда других олигомеров и полимеров.

Aluminosilicate Nanotubes as Polyfunctional Modifiers of Polymer Composites

Sergey Fastov¹ (zmtpp@mail.ru), Ilya Fastov¹, Anatoly Tihonov²

¹Nanotechnology & Innovations, Zelenograd, Moscow

²D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow

INTRODUCTION

Halloysite is a two-layered (1:1) clay mineral similar to kaolinite in chemical composition ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \times n \text{H}_2\text{O}$). Unlike kaolinite, halloysite consists predominantly of tubular or spherical crystals. According to [1] outer and inner diameters of halloysite tubes lie in the range $400 \div 1900 \text{ \AA}$ and $50 \div 700 \text{ \AA}$, respectively. The length of tubes varies from 300 to 3000 \AA . Kaolinite and halloysite possess a very strong absorbing ability to different organic and inorganic substances caused by negative charge of surface resulting from substitution of Si^{4+} to Al^{3+} ions in gibbsite layers. There are many different mechanisms for surface interactions between aluminosilicates and organic substances, such as electrostatic, van der Waals forces, hydrogen bonding, charge transfer or covalent linkage [2].

Several authors reported the polymerization of monomer on clay surface. Carr reported the interactions of various polar organic complexes with halloysite [3]. Mingxian Liu *et al.*, [4] had shown a possibility of formation of fibrils of 2,5-bis(2-benzoxazolyl) thiophene (BBOT) in presence of halloysite nanotubes (HNTs) in polymer composites. The nanocomposites showed significantly increased tensile and flexural strength attributed to the enhanced crystallinity of the nanocomposites.

In this paper we present a study of influence of aluminosilicate nanotubes modifier on properties of polyvinylchloride composition.

EXPERIMENTAL

Materials

Polyvinylchloride PVC S6358M; particles size: 0.315 mm residue - 0.5 % max 0.063 mm residue - 90 % max; moisture and volatile substances less than 0.3 wt. %. Aluminosilicate nanotubes from CJSC "NT&I" Co [5-6] were used as modifiers for polyvinylchloride .

Instrumentation

Halloysite nanotube morphology was characterized by AFM NTEGRA Spectra and SEM Quanta 200 3D. Specimens for determinations of mechanical properties of polyvinylchloride composite such as the ten-

sile, flexural and impact testing were prepared by pressing under heating ($t = 190\text{ }^{\circ}\text{C}$), then they were tested at WRM machine (speed of deformation was 20 mm/min).

RESULTS

Nanotubes were analyzed by AFM and SEM. Particles of halloysite have predominantly tubular structure in all studied samples (Figure).

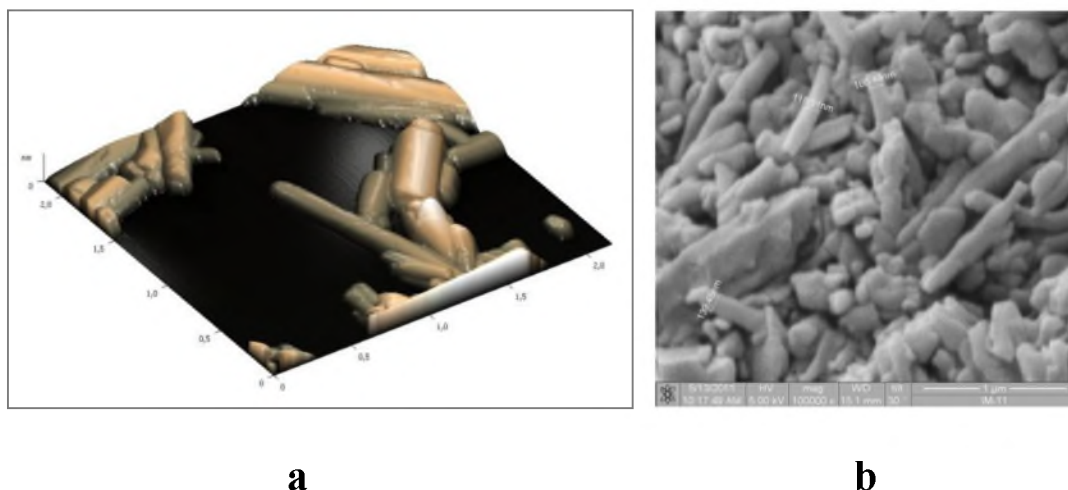


Figure. The images of halloysite nanotubes obtained by AFM «Solver Pro, NT-MDT» (a) and SEM «Quanta 200 3D» (b)

Outer diameter of tubular particles varies from 30 to 120 nm and the length is up to 3 μm . It is established that the mechanical strength of the PVC-composite modified by small quantities of tubular halloysite (0,2 ÷ 0,5 wt. %) increased significantly (table). The tensile strength of the samples with 0,5 wt. % of modifier was 40% higher than the pure PVC and its elongation at break doubles.

Table. Dependence of mechanical properties of polyvinichloride composition from quantity of halloysite modifier.

№	index	unit	content nanomodifier, weight %			
			0	0,1	0,2	0,5
1	resilience	кгс/см ²	7,4	8,2	14,1	13,8
2	tensile strength	МПа	303,6	366,7	416,1	435,7
3	elongation at break	%	23	41	44	50

REFERENCES

1. Крылов И.Б., Терентьев А.О., Фастов С.А. Анализ состава и геометрических параметров алюмосиликатных нанотрубок // Сборник

- материалов III Всероссийской молодежной конференции с элементами научной школы «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества», Москва, 29 мая – 1 июня 2012 года, 353-355
2. Singh, B.; Mackinnon, Ian D. R. *Clays and Clay Minerals*, 1996, 44, 825-834.
 3. Carr, R. M.; Chih, H. *Clay Miner.* 1971, 9, 153-166.
 4. Mingxian Liu *et al.* 2008, *Nanotechnology*, 19 205709.
 5. Sergey A. Fastov, Alexey O. Terent'ev, Ilija S. Fastov, Victoria V. Firstova, Olga V. Kalmantaeva. Study of halloysite clay nanotube toxicity as related to their structure//245st ACS National Meeting & Exposition. New Orleans, LA. April 7-11, 2013.
 6. V. Bikov, S. Fastov, I. Fastov, T. Skorina, A. Tihonov. Clay Nanotubes as Polyfunctional Modifiers of Polymer Composites//241st ACS National Meeting & Exposition, Anaheim, 2011.

Получение концентрированных низковязких полиакриловых дисперсий для клеевых композиций

*Е. С. Ключин (klyuzhin@nicpr.ru)
ФГУП «НИИ полимеров», г. Дзержинск*

Эмульсионная полимеризация является одним из наиболее распространенных методов получения акриловых сополимеров с заданным комплексом свойств. В результате полимеризации образуются дисперсии полимеров в воде с концентрацией твердой фазы обычно 30-50% (масс.). Экономически выгодно производить дисперсии с повышенным содержанием основного вещества (более 50 % мас.), что позволяет снизить затраты при их переработке. Осуществить поставленную задачу сложно ввиду повышения склонности к агломерации полимерно-мономерных частиц во время полимеризации с увеличением их концентрации. Особенно это характерно для синтеза полимеров с низкой температурой стеклования, например, сополимеров бутилакрилата, широко используемых для получения адгезивных материалов в т.ч. и клеев чувствительных к давлению. Не менее актуальной задачей при получении концентрированных дисперсий является возможность контролирования их вязкости. Решение этих проблем требует создания новых

подходов к регулированию устойчивости концентрированных дисперсий полимеров на всех стадиях их синтеза.

Целью данной работы является исследование влияния условий проведения процесса эмульсионной полимеризации бутилакрилата (БА) и метакриловой кислоты (МАК), а также химического состава и коллоидно-химических свойств ПАВ на устойчивость и реологические свойства образующихся дисперсий с концентрацией твердой фазы более 50% мас.

В работе исследовано влияние широкого спектра отечественных и импортных коммерческих ионогенных и неионогенных ПАВ (оксиэтилированные алкилфенолы, соли их сульфатированных производных, алкилбензолсульфонат натрия, алкилсульфонат натрия, алкилфениловый эфир полиэтиленгликоля и др., а также их смеси) на устойчивость полимеризующейся системы на основе бутилакрилата и метакриловой кислоты. Показано, что как концентрация, так и химическое строение эмульгаторов (длина алкильного радикала и число оксиэтильных звеньев в молекуле оксиэтилированных алкилфенолов, а также степень их сульфатирования) значительно влияют на количество образующегося коагулюма в дисперсии полимера. Химическое строение сульфооксиэтилированных алкилфенолов оказывает влияние и на вязкость полученной дисперсии. Показано, что устойчивые, низковязкие дисперсии сополимера БА и МАК могут быть получены в присутствии смеси эмульгаторов состоящей из ионогенного – натриевой соли сульфооксиэтилированного алкилфенола и его неионогенного аналога. Проведенные в работе исследования коллоидно-химических свойств данных ПАВ подтвердили получение с их использованием максимально устойчивых эмульсий бутилакрилата в воде.

Изучены реологические свойства полученных дисперсий и показано, что при малых скоростях сдвига они определяются трехмерной сеткой коагуляционной структуры, образованной полимерными частицами. При увеличении скорости сдвига происходит ее разрушение и система характеризуется ньютоновским течением или происходит коагуляция полимерных частиц, сопровождаемая выделением водной фазы.

Исследовано влияние разных добавок вводимых в дисперсию на ее реологическое поведение. Показано, что эффективным способом снижения вязкости системы является введение в нее полиэтиленгликоля или глицерина. Обсуждается механизм снижения

вязкости полимерной композиции в присутствии исследованных добавок.

Синтез и исследование свойств суспензионного полиметилметакрилата для герметизирующих композиций

***А. А. Холодова, Г. Л. Куликова,
Е. С. Ключин (klyuzhin@nicp.ru), О. В. Беспалова
ФГУП «НИИ полимеров», г. Дзержинск***

В последнее время в качестве герметизирующего материала широкое применение находят двухкомпонентные композиции порошок-жидкость. При смешении порошка с жидкостью происходит его набухание и образование однородной подвижной массы. После достижения подобного состояния (время созревания) композиция может быть переработана. Она используется для ремонта зазоров, трещин и др. неплотностей в различных изделиях, а также для предварительного формования изделий сложной конструкции с последующим их отверждением под действием температуры и давления.

В качестве порошкообразного полимерного компонента наиболее широко используется полиметилметакрилат (ПММА), который обладает высокой атмосферо- и химической стойкостью, прозрачностью, электроизоляционными свойствами, обрабатывается любыми методами (формованием, литьём под давлением, экструзией), а также хорошо растворяется в том числе и в метилметакрилате. Для герметизирующих композиций полиметилметакрилат получают в виде порошка суспензионным способом полимеризации.

В качестве жидкого компонента используют метилметакрилат или смесь растворителей и пластификатора. В зависимости от природы жидкого компонента различают композиции холодного и горячего отверждения.

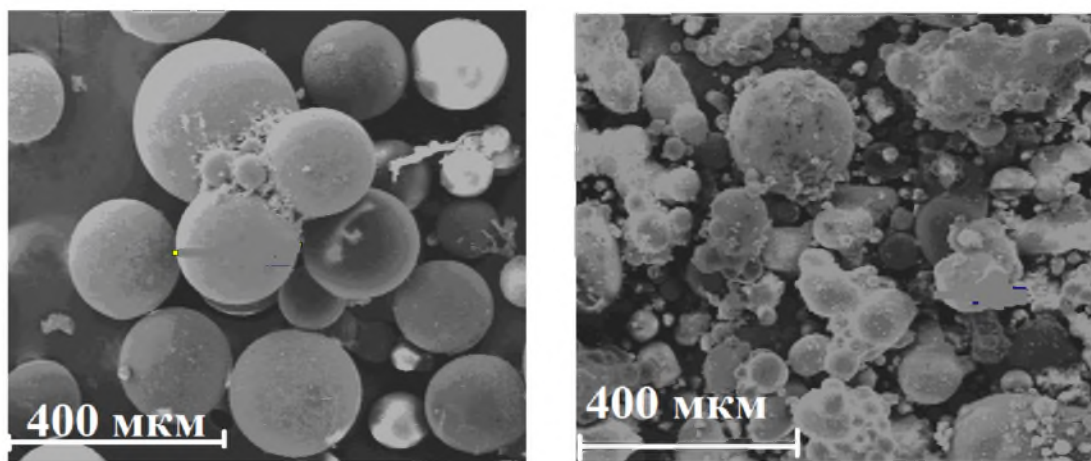
Важным свойством герметизирующей композиции является время созревания, которое наряду с молекулярной массой полиметилметакрилата определяется размером и формой его частиц. Однако в литературе содержится недостаточное количество исследований, посвященных изучению влияния технологических и рецептурных параметров синтеза полиметилметакрилата на свойства композиций на его основе.

Целью работы было изучение влияния гранулометрического состава и морфологии полиметилметакрилата на время созревания герметизирующей композиции на его основе.

Изучено влияние гранулометрического состава полиметилметакрилата на время созревания композиции на его основе. Обнаружено, что с ростом среднего размера полимерных частиц со 185 до 300 мкм время созревания понижается с 17 до 26 мин.

Гранулометрический состав полиметилметакрилата регулировали традиционными способами: изменением скорости перемешивания реакционной массы и концентрации диспергаторов: натриевой соли сополимера метилметакрилата с метакриловой кислотой (МКМ) и сополимера акриламида с акрилонитрилом и акриловой кислотой (гипана). Показано, что с увеличением скорости перемешивания с 400 до 700 об/мин средний диаметр частиц полиметилметакрилата уменьшался в два раза. При повышении концентрации обоих испытанных диспергаторов дисперсность полиметилметакрилата увеличивалась. Однако было замечено, что герметизирующие композиции на основе ПММА, синтезированного в присутствии гипана и МКМ и имеющего близкую дисперсность, отличаются временем созревания (23 и 12 мин соответственно).

Для объяснения наблюдаемых результатов методом электронной микроскопии изучена морфология частиц полиметилметакрилата, синтезированного в присутствии гипана (рис. а) и МКМ (рис. б). Из рис. видно, что основная масса ПММА, полученного в присутствии гипана, представляет собой отдельные шарообразные частицы с гладкой и ровной поверхностью размером 150-250 мкм. Кроме того, присутствуют агрегаты размером около 500 мкм, состоящие из частиц размером 200-300 мкм. На поверхности агрегатов адсорбированы мелкие частицы размером от 1 до 60 мкм. Кроме того, имеется небольшое количество отдельных частиц размером до 1 мкм. ПММА, полученный в присутствии МКМ представляет собой агрегаты от 40 до 400 мкм, состоящие из частиц размером от 10 до 250 мкм, покрытые большим количеством мелких частиц размером до 1 мкм и имеется большое количество частиц микронного размера. Таким образом, основным отличием полиметилметакрилата, полученного в присутствии МКМ по сравнению с гипаном, является наличие большого количества агрегатов, состоящих как из крупных, так и из мелких (менее 1 мкм) частиц, а также отдельных частиц микронного размера, адсорбированных на поверхности крупных.



а)

б)

Рис. Микрофотографии ПММА, полученного в присутствии гипана (а) и МКМ (б) ($T=80^{\circ}\text{C}$, $t=3$ ч, $[\text{Перекись бензоила}]=0,2\%$ (масс.), $[\text{Диспергатор}]=0,6\%$ (масс.), $n=160$ об/мин).

Различная морфология полиметилметакрилата, полученного в присутствии гипана и МКМ, объясняется меньшей стабилизирующей способностью МКМ по сравнению с гипаном.

Образование частиц микронного размера, по всей видимости, связано с формированием полимерно-мономерных частиц из частично растворенного в воде метилметакрилата и в макро клубках полимерного диспергатора.

Таким образом, снижение времени созревания композиции на основе ПММА, полученного в присутствии МКМ по сравнению с гипаном, объясняется изменением его морфологии в результате ухудшения условий стабилизации и повышения количества частиц коллоидной степени дисперсности, побочно образующихся из мономера сольубилизованного в макро клубках диспергатора.

Способ синтеза низкомолекулярных олигосилсесквиоксанов контролируемым гидролизом органохлорсиланов

*А. Н. Кармазин, А. А. Писклов, П. А. Бондаренко (p_bond@ukr.net)
ООО «Комплекс», г. Киев*

Олигосилсесквиоксаны узкого молекулярно-массового распределения используются при получении связующих для производства термостойких радиопрозрачных стеклопластиков, клеев ВК-2 и ВК-22, пресс-материала ПКО-1-1-16, термо- и радиационностойких

пропиточных композиций для негорючих сигнальных кабелей в атомных реакторах, термостойких вакуумплотных компаундов К-300, К-400, ВТ-200 и многих других материалов.

В СССР для получения олигосилсесквиоксанов низкой молекулярной массы и узкого молекулярно-массового распределения был разработан способ их синтеза через ацетоксипроизводные. Этим методом получают смолы К-9, К-10, К-2105, К-101 и др. Технологии трудо- и энергозатратны, требуют установки нейтрализаторов выбросов хлористого водорода и промывных стоков.

Для производства таких олигосилсесквиоксанов нами разработаны новый способ и технологии синтеза контролируемым гидролизом органохлорсиланов.

Контроль осуществляется временным «блокированием» одной реакционно-способной функциональной группы (реакции проводятся в среде толуола). Два других атома хлора гидролизуются с образованием органосиландиолов. Блокирующий радикал у атома кремния препятствует чрезмерному разветвлению молекул и направляет процесс в сторону образования циклолинейных структур требуемой молекулярной массы.

Затем проводится гидролиз полученных производных и дальнейшая конденсация силанолов

Для улавливания хлористого водорода, выделяющегося при блокировании исходных хлорсиланов и гидролизе, используется бикарбонат натрия. Бикарбонат натрия нерастворим в толуоле, его взаимодействие с хлористым водородом гетерофазное и зависит от скорости перемешивания смеси, от скорости прибавления реагентов и степени дисперсности NaHCO_3 . Технологические параметры проведения контролируемого гидролиза (скорость введения реагентов, интенсивность перемешивания, температурные режимы и т.п.) подобраны таким образом, чтобы обеспечить требуемое количество воды для максимального выхода целевых продуктов и подавить побочные процессы. Вследствие этого образуются силанолы нужного строения.

После образования олигосиланолов требуется по возможности быстро выделить органический раствор силанолов и избавиться от содержащихся в реакционной массе хлористого водорода и неорганических солей. Достигается это промывкой водой и разделением несмешивающихся водной и органических фаз с помощью плоскокамерного фильтрационного аппарата, созданного на основе нанотехнологий. Это позволяет сократить время контакта раствора силанолов

с водной фазой до минимума, что обеспечивает увеличение выхода целевых продуктов. Стадия упаривания толуола не отличается от традиционной технологии.

В таблице приведены характеристики двух способов производства олигосилсесквиоксана (смолы К-9) при использовании основного аппарата емкостью 0,63 м³.

Таблица. Сравнительная характеристика производств олигосилсесквиоксана

Показатели	Метод ацетокси-производных	Метод контролируемого гидролиза
1. Площадь, занимаемая основным производственным оборудованием, м ²	460	180
2. Специальные требования к основному аппарату	Скоростная мешалка, материал – стекло, пермоллой	Отсутствуют
3. Длительность одной операции, час.	84	36
4. Съём продукции (одна операция), кг	24	72
5. Годовой выпуск, тонн	2,9	11,6
6. Выход целевого продукта (от массы загружаемых компонентов), %	4	12
7. Трудозатраты, чел.-час./кг	67,2	23,8
8. Стоимость готового продукта, руб./кг (в ценах 2012 г.)	4200	1800

Преимущества технологии, основанной на контролируемом гидролизе органохлорсиланов, в сравнении с технологией алкоголиза ацетоксипроизводных хлорсиланов обусловлены:

- упрощением аппаратного оформления,
- применением более доступного и дешевого сырья,

- сокращением длительности процессов, и их проведением при более мягких температурных параметрах,
- улучшением управляемости процессами.

Отмеченные преимущества позволяют снизить капитальные затраты, уменьшить трудозатраты, снизить энергоемкость производства и, в итоге, снизить себестоимость готового продукта. Кроме того, предлагаемая технология имеет несомненные экологические преимущества вследствие значительного снижения выделения газообразного хлористого водорода и количества кислых промывных вод.

Гибридные силоксан-тиол-акрилаты.

Синтез, фото- и рентгенополимеризация, термомеханические свойства фотополимеров

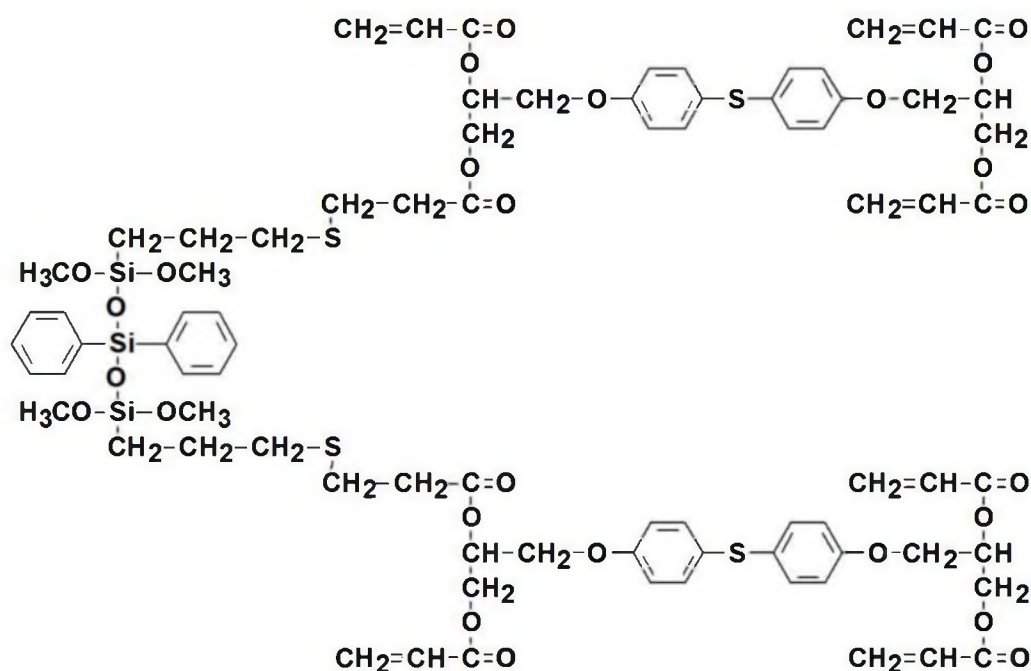
***В. В. Шелковников¹, Л. В. Эктова¹, Н. А. Орлова¹, Л. Н. Огнева¹,
Д. И. Деревянко¹, И. К. Шундрин¹ (vsh@nioch.nsc.ru),
Е. Ф. Резникова², Б. Г. Гольденберг²***

¹*Новосибирский институт органической химии СО РАН,*

²*Институт ядерной физики, г. Новосибирск*

Фотополимерные гибридные органически-неорганические композиции активно разрабатываются и исследуются для получения дифракционных микроструктур киноформной оптики, интегральной оптики, волоконной оптики, мультифокальных интраокулярных линз и других приложениях [1,2].

Целью данной работы было получение фотополимеризующихся, содержащих силоксановые звенья, тиол-акрилатных композиций с различным соотношением тиольных и акрилатных молекул, получение на основе данных композиций фотополимерных сшитых пленок и исследование их термомеханических свойств. Композиционные пленки формировались из растворов прекурсоров, содержащих кремний-алкоксидные группы, активные в золь-гель реакции, и полимеризующиеся акрилатные группы, фотополимеризующиеся по свободно-радикальному механизму. Структура одного из полученных гибридных олигомономеров приведена ниже.



В присутствии фотоинициатора акрилатные группы органической части гибридного материала фотополимеризуются при действии УФ света, образуя сетку сшитого гибридного полимера. Тиольные группы, которые служат линкером в данном соединении, защищают от кислородного ингибирования при фотополимеризации.

В работе проведено исследование фотополимеризации и физико-химических характеристик синтезированных соединений, содержащих силоксантиольные звенья и акрилатные звенья, с различным соотношением силоксановой и акрилатной частей. Полученные композиции исследованы методами ИК-спектроскопии, ЯМР¹H спектроскопии, масс-спектроскопии, УФ-спектроскопии, рефрактометрии. На основе данных композиций получены фотополимерные сшитые пленки и исследованы их термомеханических свойств в зависимости от качественного и количественного состава исходных фотополимерных композиций. На станции LIGA технологий ИЯФ СО РАН на данных композициях получены микроструктуры при действии рентгеновского синхротронного излучения.

Работа выполнена при финансовой поддержке интеграционного проекта СО РАН № 55 «Рентгеновские LIGA технологии синтеза 3D дифракционных структур» и № 71 «Физические основы трехмерной лазерной модификации гибридных светочувствительных материалов для новых информационных технологий, систем и элементов».

Литература

1. Г.А. Ленкова, В.П. Корольков, В.П. Коронкевич, Р.К. Насыров, А.С. Гутман, И.А. Искаков, В.М. Треушников, Дифракционно-рефракционные интраокулярные линзы // Автометрия, 2008, № 4, 44, с. 75-88
2. C. Sanchez, L. Rozes, F. Ribot, C. Laberty-Robert, D. Grosso, C. Sassoie, C. Boissiere, L. Nicole, “Chimie douce”: A land of opportunities for the designed construction of functional inorganic and hybrid organic-inorganic nanomaterials // C. R. Chimie, 2010, 13, pp. 3–39

Смолы для оптимизации эффекта постоянной липкости – на примере построения реологической модели

***Р. Люф, Э. Смит** (roelof.luth@azchem.com)
Аризона Кемикал Б.В., г. Альмере, Нидерланды*

В современном мире существует множество различных возможностей для исследований доступных производителям и потребителям адгезивов. Наиважнейшей задачей является возможность экспресс-оценки новых рецептур, оптимизации существующих и поиска альтернативного сырья. В настоящем докладе показано, что реология или изучение характеристик текучести материалов является эффективным средством для исследования вышеназванных задач. Аризона Кемикал использует реологический анализ в качестве основного метода, обеспечивающего прямой, быстрый и наиболее точный анализ свойств как агента липкости, так и рецептуры клея. Использование реологического анализа существенно сокращает время разработки рецептур, позволяя разработчикам создавать лучшие и жизнеспособные варианты клеевых композиций в ускоренном режиме. Реологический анализ, в сравнении с другими методами, также улучшает качество и предсказуемость получаемых данных.

В данном докладе мы представляем модель описания реологических характеристик клеев-расплавов с постоянной липкостью, показывая несколько примеров, демонстрирующих эффективность данного метода, равно как взаимодействие агентов липкости Аризона Кемикал на основе био и возобновляемых ресурсов в системах клеев-расплавов с постоянной липкостью высокого качества.

О применении систем промоторов адгезии в клеях на основе бутадиен-стирольных термоэластопластов

*И. М. Агаянц, Л. Р. Люсова, А. С. Кузнецов, А. Г. Фалеев,
М. М. Смирнова (andrei1989@yandex.ru)
МИТХТ им. М. В. Ломоносова, г. Москва*

В настоящее время наблюдается тенденция к увеличению спроса на отечественное сырье как в резиновой, так и в других отраслях промышленности. Это в полной мере относится и к клеевой индустрии, где сегодня наиболее остро ощущается проблема замены дорогого импортного полихлоропрена, подчас невысокого качества, на отечественные эластомеры. В данной работе показана целесообразность замены полихлоропрена на отечественные марки бутадиен-стирольных термоэластопластов (БСТЭП). БСТЭП являются только полимерной основой клеев и проявляют адгезионные свойства при их модификации, посредством которой достигается значительное улучшение как адгезионных, так и эксплуатационных характеристик.

Ранее показано, что в качестве модифицирующих добавок с успехом могут применяться различные смолы (такие как нефтеполимерная смола (НПС), а также хиноловые эфиры (ЭХ) и олигомерные металлокомплексы (ОМК).

Было изучено влияние содержания модификаторов физического (НПС) и химического (ЭХ, ОКМ) действия на комплекс адгезионно-когезионных характеристик клеевых соединений, а также на теплостойкость клеевого шва для адгезивов на основе бутадиен-стирольных термоэластопластов (БСТЭП). Адгезионные свойства оценивали по показателю прочности связи при расслаивании.

Показано увеличение прочности связи при использовании комбинации модификаторов различного действия с применением в качестве субстратов резины, ткани и дерева. Установлено, что использование системы модификаторов способствует сохранению достигнутых значений показателя прочности связи при хранении образцов. Показано улучшение теплостойкости до 110°C при введении в клеевые композиции ОКМ.

Таким образом, показана возможность улучшения не только адгезионных характеристик клеев на основе смеси ДСТ-30-01 и ДСТ-30 Р-01, но и повышения теплостойкости клеевых соединений с их применением.

К вопросу выбора бутадиен-стирольных термоэластопластов для клеев и герметиков

А. А. Ильин, Л. С. Шибряева*, Л. Р. Люсова (luslr@mail.ru)

МИТХТ им. М.В. Ломоносова, г. Москва;

****ИБХФ РАН им. Н.М. Эмануэля, г. Москва***

Сегодня на рынке представлено большое количество марок бутадиен-стирольных термоэластопластов (БС ТЭП) различной структуры. Строение полимера определяет все основные свойства и возможные области применения адгезивов на его основе. Для получения адгезионной композиции с заданными свойствами необходимо знать, какой именно должна быть структура полимерной основы.

В настоящей работе приводятся основные принципы подбора БС ТЭП для клеев и герметиков. Блок-сополимерное строение БС ТЭП определяет их сложное поведение как при формировании клеевой пленки, так и при взаимодействии с различными модификаторами. Рассмотрено влияние строения поверхности и объема пленки БС ТЭП на адгезионные и физико-механические свойства.

Структуру объема пленки изучали методом инфракрасной спектроскопии пропускания, а структуру поверхности — методом ИК-спектроскопии многократного нарушенного полного внутреннего отражения. Для оценки влияния структуры БС ТЭП на адгезионные свойства были проведены эксперименты по определению прочности связи при расслаивании при комнатной и повышенной температуре на различных субстратах, с использованием в качестве адгезива как чистых БС ТЭП, так и готовых клеевых композиций на их основе. Физико-механические свойства БС ТЭП оценивали путем испытания стандартных образцов на аппарате «Инстрон».

Показано, что линейные БС ТЭП имеют лучшие адгезионные характеристики по сравнению с БС ТЭП радиального строения. При учете физико-механических характеристик, отвечающих за деформационную составляющую работы адгезии, особенно заметно превосходство ТЭП линейной структуры при сравнении их с ТЭП радиальной структуры: линейные БС ТЭП, как правило, обладают большей прочностью на разрыв; но даже при одинаковой прочности на разрыв соответствующие линейные ТЭП превосходят по прочности связи радиальные. Это различие связано со строением поверхностного слоя, которое, в свою очередь, зависит от структуры

БС ТЭП. Показано также, что и в клеевых композициях на основе соответствующих БС ТЭП наблюдается эта зависимость. Однако, радиальные БС ТЭП показывают большую теплостойкость клеевого соединения, что также объясняется их структурой.

Таким образом, подбор БС ТЭП по структуре поверхностного слоя и объема позволяет создать адгезионную композицию с заданным комплексом свойств.

Сертификация производств полимерных материалов авиационного назначения

*Н. В. Баритко, А. А. Донской, В. А. Туманов
(av-ccmaterial@yandex.ru)*

Сертификационный Центр «МАТЕРИАЛ», г. Москва

Новые экономические условия 90-х годов потребовали создания новой системы взаимоотношений между разработчиками, производителями и потребителями авиационных материалов.

В 1992 году были созданы Авиационные Правила, в которых регламентировались требования к производству гражданских летательных аппаратов, а на структурное подразделение Межгосударственного авиационного комитета (МАК) Авиационный регистр было возложено проведение обязательной сертификации новых изделий авиационной техники и сертификация производства.

В целях совершенствования работ по сертификации авиационной техники во исполнение Закона Российской Федерации «О сертификации продукции и услуг», Указа Президента Российской Федерации от 05 мая 1992 г. № 439 и Постановления Правительства Российской Федерации от 23 апреля 1994 г. № 367 совместным решением Государственного Комитета Российской Федерации по оборонным отраслям промышленности и МАК 26 июля 1994 г. было создано Центра по сертификации авиационных материалов «МАТЕРИАЛ» [1]. При этом была определена следующая тематическая направленность Центра:

- материалы и полуфабрикаты объектов авиационной техники (ОАТ) – воздушных судов, воздушных и несущих винтов, двигателей и их компонентов;
- производство материалов и полуфабрикатов для ОАТ;

- обследование испытательных лабораторий для определения характеристик материалов;
- информационное обеспечение сертификации материалов и их производств;
- обеспечение разработки и издания нормативных и методических документов по сертификации материалов.

Важнейшим документом для современной авиационной промышленности является введение в действие Руководства Авиарегистра МАК 23-29М «Порядок оценки соответствия материалов, используемых в конструкции воздушного судна, требованиям Авиационных правил». Это Руководство преследует цель конкретизации процедур, связанных с оценкой соответствия материалов авиационного назначения требованиям Авиационных правил в рамках сертификации типа гражданских воздушных судов. При этом основой оценки соответствия является общая и специальная квалификация материалов, представляющая собой комплекс экспериментальных и расчетных работ, результаты которых должны подтвердить, что уровни свойств материалов, применяемых в типовой конструкции, обеспечивают выполнение требований к летной годности воздушного судна.

Документом предписывается разработчикам воздушного судна право применения в типовой конструкции выпускаемых серийно материалов авиационного назначения, для которых действуют ТУ и ТИ, которые могут быть оформлены в виде Государственных или отраслевых стандартов, либо отдельных документов, оформленных в соответствии с процедурами, установленными органами государственного управления авиационной промышленностью.

Система сертификации производств, разработанная Авиационным Регистром Межгосударственного Авиационного Комитета и Сертификационным центром «МАТЕРИАЛ», направлена на обеспечение качества авиационных материалов. Наряду с проверкой функционирования на предприятии системы менеджмента качества в соответствии со стандартом ГОСТ Р ИСО 9001-2001, она направлена на обследование всего процесса производства авиационных материалов и полуфабрикатов – состояние технологических процессов и их соответствие нормативной документации, системы контроля технологических процессов, системы контроля свойств материалов на их соответствие ТУ, статистический анализ стабильности производственных процессов.

Общие принципы подходов к сертификационному процессу изложены в руководстве «Сертификация производства авиационных материалов (полуфабрикатов)», в котором содержатся основные понятия, требования и правила, применяемые при проведении сертификации производства авиационных материалов и полуфабрикатов, используемых для изготовления ответственных элементов авиационной техники - воздушных судов, воздушных винтов, авиационных двигателей гражданского применения [2].

С целью оценки качества проводится статистический анализ свойств выпускаемой продукции на их соответствие нормативной документации (стандарты, ТУ) [3]. Следует отметить значительное повышение качества полимерных материалов после сертификации их производств.

Разработаны Руководства на основе опыта проведения сертификационных обследований. По мере накопления опыта сертификационной работы, содержание руководств расширяется, и разрабатываются новые руководства, направленные на повышение эффективности сертификационного обследования.

Литература

1. А.А. Донской, В.А. Туманов. К 15-летию создания ООО Сертификационный Центр «МАТЕРИАЛ». Ж. «Клеи. Герметики. Технологии», 2010, № 3, с. 28-33
2. Е.Б. Качанов. Стандартизация, сертификация, классификация и квалификация материалов, используемых в конструкциях авиационной техники. Памятная записка. ООО СЦ «МАТЕРИАЛ». Москва, 2011г., 92 с.
3. Антология Русского качества. Под редакцией В.В. Бойцова, Ю.В. Крянева. РИА «Стандарты и качество», Москва, 2000 г., с.7

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

Разработка технологии 2К полиуретанового герметика

Е. Б. Аверченко, С. Е. Логинова, К. А. Тимакова

(adv@adhesiv.ru)

ООО НПФ «Адгезив», г. Владимир

Проблема обеспечения надежной, долговечной герметизации стыков между сборными, как правило, бетонными и железобетонными конструкциями была и остается актуальной, так как число строительных объектов постоянно увеличивается. Специфика строительных объектов заключается в их большой долговечности и сложных условиях их эксплуатации, включая как климатические, так и техногенные факторы.

Исходя из разнообразных условий эксплуатации полиуретановые герметики – незаменимые материалы в современном строительстве. Это наиболее прочные, эластичные и долговечные из всех видов герметизирующих материалов. Создание рецептуры полиуретанового герметика, имеющего высокий уровень потребительских свойств и, при этом, доступного по цене, является актуальной задачей.

Специалистами НПФ «Адгезив» разработана технология получения и организован выпуск на собственном производстве 2К полиуретанового герметика Вилад-30.

Вилад-30 состоит из двух компонентов: гидроксилсодержащего компонента А и содержащего изоцианатные функциональные группы компонента Б. Компонент А герметика (полиольный) представляет собой смесь простого и сложного полиэфиров, наполнителей, пластификаторов и целевых добавок, компонент Б (отвердитель) – предполимер на основе ароматического диизоцианата.

Перед применением компоненты герметика тщательно смешивают, соблюдая точность дозирования (А : Б / 6 : 1, масс. ч.). Компоненты смешивают в определенном стехиометрическом соотношении NCO-групп к реагирующими с ними OH-группам. Практический опыт свидетельствует о целесообразности использования избытка от 5 до 15% изоцианата, что приводит к дополнительной сшивке и компенсирует проблемы, обусловленные присутствием следов влаги внутри или на поверхности субстрата, и улучшает адгезию к соответствующим субстратам.

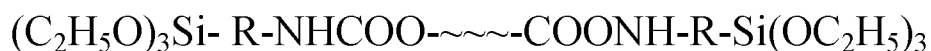
После смешивания компонентов герметик представляет собой однородную тиксотропную пасту белого цвета. На производстве НПФ «Адгезив» получен герметик более 40 различных цветов, что, несомненно, удобно при герметизации фасадных цветных швов.

После отверждения герметик представляет собой резиноподобный, эластичный материал, который обладает хорошей адгезией к различным конструкционным материалам - бетону, кирпичу, натуральному камню, стеклу, дереву, металлам, ПВХ. Вилад-30 имеет следующие физико-механические свойства: плотность 1,45 г/см³, твердость по Шору А 20-25 у.ед., условную прочность при разрыве на образцах-лопатках не менее 0,4 МПа, относительное удлинение при разрыве на образцах-лопатках не менее 400%, относительное удлинение при разрыве на образцах-швах не менее 150%, характер разрушения образцов-швов когезионный. Прогнозируемый срок службы герметика при толщине слоя 3-5 мм и относительной деформации стыков 25% - 15 лет.

Подбор соответствующих добавок позволил не только снизить стоимость герметика, но и получить псевдопластичную, тиксотропную пасту. Тиксотропные свойства герметика обеспечивают стабильность при его нанесении и предотвращают его стекание с вертикальной поверхности при толщине слоя не менее 5 мм.

Вилад-30 хорошо зарекомендовал себя для герметизации межпанельных швов.

В настоящее время в компании ведутся работы по созданию рецептуры 1К STP-герметика на основе силан-завершенного полиуретана с концевыми триалкоксисилановыми группами, отверждаемого влагой воздуха.



где R – остаток алифатического изоцианата; ~~~~ - остаток полиэфира с молекулярной массой около 24000.

При превращении алкоксисилановых концевых групп не происходит выделения CO₂, отверждение такого герметика происходит без вспенивания даже в толстом слое (в отличие от 1К ПУ).

Благодаря своей структуре STP-герметики сочетают в себе преимущества полиуретанов: возможность регулировки свойств за

счет использования ПУ блоков, эластичность при низких температурах, прочность, хорошую когезию, возможность перекрашивания и силиконов: отверждение без пузырьков, хорошую адгезию, повышенную устойчивость к УФ-излучению, воде, кислотам и щелочам, повышенным температурам. Кроме того, эти продукты обладают низкой токсичностью, так как не содержат изоцианатов.

СТР-герметики могут найти применение в строительстве, в производстве окон и дверей, производстве фургонов, автобусов, вагонов и т.д.

Использование реологических зависимостей для решения технологических задач

Е. А. Антипова, М. С. Шабалина, В. С. Лебедев

(shabalina.mariya@gmail.com)

ООО «НПП «Макромер», г. Владимир

Однокомпонентные ПУ-клеи за счет сочетания высоких прочностных свойств и удобства применения являются основным продуктом для изготовления сэндвич-панелей периодическим способом. Они не требуют смешения со вторым компонентом, не содержат растворителей, отверждаются влагой воздуха. Для получения изделий высокого качества необходимо обеспечить совокупность технологических факторов: вязкости и расхода клея, времени нанесения клея и времени набора технологической прочности клея с учетом температуры и влажности окружающей среды.

Компания «Макромер» выпускает серию предполимеров на основе простых полиэфиров, которые находят широкое применение в качестве основы ПУ-клеев и адгезивов, заливочных компаундов и герметиков строительного направления, например: клеев для сэндвич-панелей и для резино-технических изделий, герметиков для межпанельных швов и т.д. Компания постоянно расширяет ассортимент и оптимизирует свойства однокомпонентных клеев для сэндвич-панелей и резино-технических изделий в зависимости от специфики процесса склеивания на разных технологических линиях.

В данной работе показана возможность использования реологических зависимостей для решения разных технологических задач.

Исследование изменения вязкости во времени при прохождении химической реакции между изоцианатными группами и влагой воздуха (или введенной в ПУ-преполимер водой) позволяет находить времена образования сшитой структуры при отверждении и, соответственно, определять технологические параметры для разных процессов склеивания (переработки).

ПУ-преполимеры отверждаются при взаимодействии воды с концевыми изоцианатными группами. В результате реакции получается сшитая структура, в которой чередуются гибкие полиэфирные сегменты с жесткими биурет-мочевинными блоками, способными к сильным межмолекулярным взаимодействиям, что и обеспечивает прочность клеевого соединения.

В качестве объектов исследования были выбраны ПУ-преполимеры, полученные на основе простых полиэфирполиолов, которые отверждались при различных температурах в присутствии воды и наличии/отсутствии катализаторов. Данные по изменению вязкости преполимеров во времени получали на вискозиметре Brookfield, рассчитывали значения относительной вязкости как отношение вязкости при i -том времени к начальной вязкости и строили кривые отверждения в координатах относительная вязкость – время отверждения.

По характеру кривых можно выделить три стадии отверждения (рис.): первая стадия характеризуется практически линейным участком, на котором вязкость системы во времени меняется совсем незначительно; вторая стадия – переходная область от начала гелеобразования до момента быстрого нарастания вязкости во времени и третья стадия – резкое увеличение вязкости материала, потеря текучести.

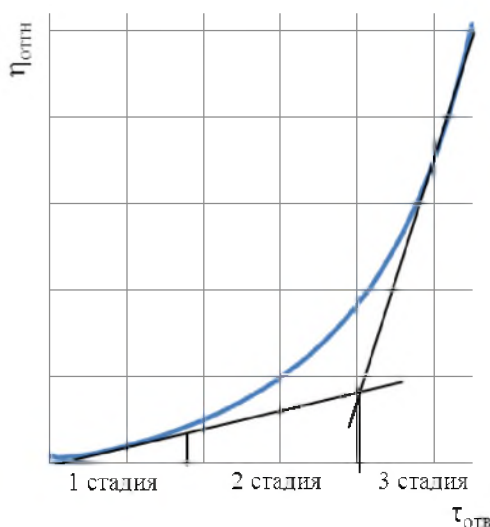


Рис. Характерные участки на кривой отверждения ПП

В работе проведено исследование влияния различных факторов на реокинетику отверждения:

- определен характер реокинетических кривых отверждения ПУ-преполимеров от температуры в присутствии 1% воды. Кривые при температурах выше 25°C имеют близкий характер с тенденцией уменьшения первого участка и увеличении угла наклона кривой на третьем участке при повышении температуры. При температурах ниже 20°C, из-за высокой вязкости системы, скорость отверждения значительно падает, участки кривой выражены слабо;

- определен характер реокинетических кривых отверждения ПУ-преполимеров от концентрации воды. Например, при увеличении концентрации введенной воды с 1 до 2 % масс при 25°C, время начала третьей стадии отверждения сокращается в 2,7 раза;

- определен характер реокинетических кривых отверждения ПУ-преполимеров от концентрации и природы катализаторов уретанообразования. Получены зависимости продолжительности стадий отверждения от концентрации катализатора и типа каталитической системы;

- определен характер реокинетических кривых отверждения ПУ-преполимеров при введении влагопоглотителя для повышения жизнеспособности системы.

Предложенный метод применения реокинетических кривых отверждения ПУ-систем позволяет находить, в зависимости от условий, время, в течение которого данная система должна быть переработана, и время набора технологической прочности изделия.

Конструкционный клей для органического стекла

*Н. А. Бондаренко, М. А. Переварюха, Т. Г. Чмыхова,
Ю. П. Горелов (niip@kis.ru)
ФГУП «НИИ полимеров», г. Дзержинск*

Конструкционные клеи для акриловых листов – органического стекла предназначены для получения сверхгабаритных как по линейным размерам, так и по толщине, деталей остекления на основе серийно-выпускаемых органических стекол, в том числе и авиационного назначения.

Зарубежные марки таких клеев представляют собой полимер-мономерные композиции с определенной вязкостью, способные к отверждению при нормальной температуре или под действием видимого света.

Целью данной работы было исследование возможных вариантов рецептуры полимеризационных клеев на основе отечественного сырья.

Полимер-мономерная основа клеев, представляющая собой раствор полиметилметакрилата (ПММА) в метилметакрилате (ММА) и имеющая вязкость порядка 500 сСт может быть получена форполимеризацией ММА или растворением в ММА низкомолекулярного ПММА, полученного суспензионным методом.

Сравнительная оценка свойств двух вариантов клеев показала, что, с одной стороны, клеи на основе форполимера обладают более высокими физико-механическими характеристиками, в тоже время получение полимер-мономерных смесей путем растворения ПММА в ММА (так называемый «сироп») предпочтительнее для достижения требуемых значений вязкости и обеспечения стабильности в процессе хранения.

В качестве иницирующих систем были испытаны несколько вариантов окислительно-восстановительных систем, состоящих из (гидро)перекисных соединений и аминов. Оптимальным вариантом выбрана система гидроперекись кумола – тетраметилтиомочевина, применяемая, в частности, при получении некоторых типов органических стекол авиационного назначения [1]. Основным преимуществом данной системы является наименьшая степень пожелтения клеевого шва при воздействии повышенных температур и других эксплуатационных факторов, что является необходимым требованием для деталей авиационного остекления.

Апробированы технологические приемы торцевого и плоскостного склеивания листов органического стекла марки СО-120СМ толщиной от 10 до 30 мм. При торцевом склеивании при продолжительности стадии «холодного» отверждения клеевой композиции в течение 4-10 часов, прочность при разрыве клеевого шва достигала значений 60 МПа, что несколько выше, чем при применении клеевой композиции аналогичного назначения марки Acrifix 2R0190, (Evonik Röhm, Германия).

При плоскостном склеивании получены значения напряжений при сжатии и изгибе, аналогичные характеристикам монолитного органического стекла.

Оптические свойства клеевого шва, как в исходном состоянии, так и после воздействия температуры и УФ-облучения, при оптимальных вариантах состава клеевой композиции соответствовали требованиям, предъявляемым к акриловым листам авиационного назначения.

Таким образом, показана возможность разработки отечественных марок конструкционных полимеризационных клеев «холодного» отверждения на основе полимер-мономерных композиций, содержащих окислительно-восстановительную систему, для получения сверхгабаритных деталей остекления, в том числе и авиационного назначения.

Литература

1. Патент РФ 2254343. 2003-12-30. ФГУП «НИИ полимеров», ФГУП «ВИАМ»

Характер действия малых добавок органических пероксидов, олигоэфиракрилатов и металлоорганических диакрилатов на скорость отверждения и адгезионную способность клеевого шва

Р. А. Верховых, В. А. Додонов, С. С. Ломакин, А. В. Гуцин
(roman-verkhovyykh@yandex.ru)

ННГУ им. Н. И. Лобачевского, г. Нижний Новгород

Двухкомпонентные адгезивы: компонент 1 – акрилатная клеевая основа (АКО), компонент 2 – комплекс триалкилбора с гексаметилен-диамином, впервые решили проблему склеивания термопластов с низкой поверхностной энергией без предварительной обработки склеиваемых поверхностей при комнатной температуре.

Склеивание акрилатной клеевой композицией материалов с низкой поверхностной энергией является сложным радикальным процессом. Бороганический компонент взаимодействует с растворённым кислородом в акрилатной мономерной смеси. Мы полагаем, что введение малых добавок органических пероксидов способствует дополнительному радикалообразованию, и, тем самым,

способствует формированию на поверхности склеиваемых материалов радикальных центров, ответственных за химическую прививку мономерных единиц.

Введение в акрилатную клеевую основу малых добавок (0,3% масс) органических пероксидов: пероксид бензоила, пероксид лауроила, гидропероксид третбутила увеличивает адгезионную способность клеевого шва до 7,3МПа, 6,9МПа, 6,4МПа, соответственно (значение стандарта 5,7МПа). Удовлетворительная прочность клеевого шва достигается уже через 5 часов.

Введение в АКО малых добавок сшивающих агентов, а именно олигоэфиракрилатов и непредельных металлоорганических диацилатов должно отражаться на прочности клеевого шва в целом. Введение малых добавок олигоэфиракрилатов ТГМ-3, ОКМ-2, МДФ-2 способствует увеличению прочности клеевого шва до 7,9МПа (1,5% масс), 8,2МПа (1,5% масс), 8,4МПа (1% масс) соответственно. Введение малых добавок диметакрилата трифенилсурьмы и диакрилата трифенилсурьмы также повышает адгезионную способность до 8,2МПа (0,5% масс) и 7,7МПа (1% масс) соответственно, в отличие от дикротоната трифенилсурьмы, дицинамата трифенилсурьмы, диметакрилата трифенилвисмута и диакрилата трифенилвисмута.

Исследования по получению диоксида титана с низкой насыпной массой и высокой маслостойкостью для герметиков

Л. Г. Герасимова, Е. С. Щукина, М. В. Маслова
(*gerasimova@chemy.kolasc.net.ru*)

ИХТРЭМС КНЦ РАН г. Апатиты, Мурманской обл.

В связи с бурным развитием современных отраслей техники появилась необходимость в создании новых марок диоксида титана функционального назначения. Производство таких материалов относится к разряду малотоннажных, а специфические свойства гарантируют высокое качество продукции, выпускаемой с их участием. В частности, одним из важных компонентов в составе герметиков является диоксид титана, который используется в качестве термостабилизирующего компонента кремний-органических герметиков для внешней и внутренней герметизации, в том числе, и ответственного

авиационного и космического оборудования. В настоящее время потребность в этом продукте удовлетворяется дорогостоящими импортными поставками.

Для получения такого диоксида титана авторы использовали титановое соединение в виде двойной соли АСОТ – аммония сульфат оксотитана - $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, который является техническим продуктом и получается при сернокислотной переработке титанита (известен как дубитель кож). По содержанию примесей соль характеризуется, как достаточно чистое соединение, что и является предпосылкой его использования для реализации поставленной цели.

Установлено, что термолиз кристаллического АСОТ, протекающий в режиме постепенного подъема температуры с последующей выдержкой продукта в течение заданного времени, способствует формированию наноразмерного диоксида титана с активной поверхностью, благодаря чему продукт обладает повышенной органophilностью и низким показателем насыпной массы. На основании данных по кинетике и механизму термолиза титановой соли и результатов исследования поверхностных свойств продуктов термолиза определены оптимальные параметры процесса - $750-760^\circ\text{C}$, скорость подъема температуры $10-15^\circ\text{C}/\text{мин}$, выдержка в зоне прокаливания - 2-2,5ч.

На рис.1 приведена зависимость изменения свойств TiO_2 в зависимости от условий термолиза, на рис.2 - SEM-изображение частиц TiO_2

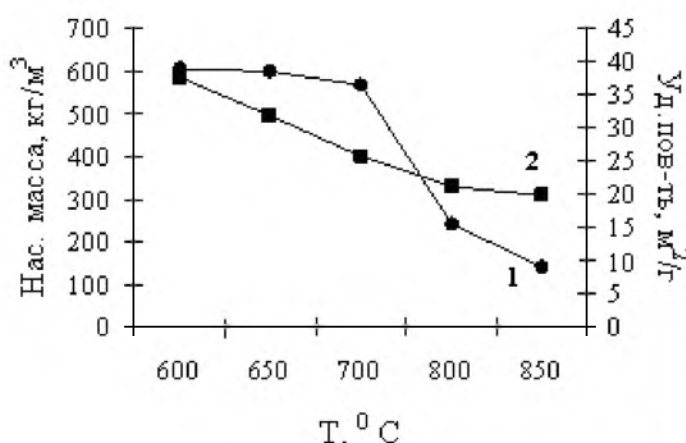


Рис.1. Влияние температуры на свойства TiO_2 : 1-удельная поверхность, 2- насыпная масса

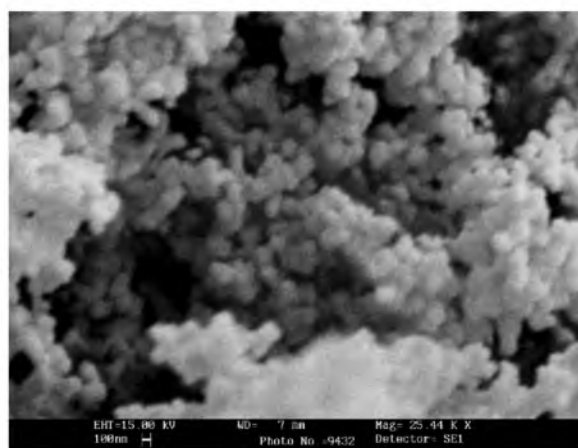


Рис.2. SEM-изображение частиц TiO_2

Сополимеры малеимида с метакриловыми мономерами как эффективные модификаторы акриловых анаэробных клеев

О. С. Гончарова (goncharova-os@yandex.ru), Д. А. Аронович,
З. С. Хамидулова, О. Г. Жданова, Т. С. Лобаева, К. В. Ширшин
ФГУП «НИИ полимеров», г. Дзержинск,
ННГТУ, г. Нижний Новгород

Акриловые анаэробные клеи (АК), благодаря высокой скорости отверждения при комнатной температуре, длительной стабильности при хранении и эксплуатационной надежности, широко используются для стопорения и герметизации различных механических соединений. Повышение стабильности работы отвержденных АК при температурах выше 200°C позволит расширить область их применения в современной технике. Повышение тепловых характеристик АК возможно за счет создания более термостойкой матрицы, введения реакционноспособных термостойких добавок и загустителей.

В работе исследованы отвержденные композиции на основе диметакрилата триэтиленгликоля (ТГМ-3) с добавками имидов малеиновой кислоты, полученные в присутствии окислительно-восстановительной системы инициирования, которая применяется при отверждении АК. Введение имидных групп в полимерную матрицу позволяет повысить температуру деструкции на 18-22°C и одновременно прочностные показатели клеевых соединений после термического воздействия.

Также перспективным направлением повышения термостойкости АК является создание эффективных загустителей – сополимеров, содержащих акриловые и имидные звенья, взамен применяемого акрилового сополимера МБ-20. Методом радикальной полимеризации (инициатор АДН, 60°C, растворитель ТГФ) были синтезированы сополимеры малеимида и эфиров (мет)акриловой кислоты: аллилметакрилата, п-хлорфенилметакрилата, циклогексилметакрилата. Сополимеры были охарактеризованы методами ДСК и ИК-спектроскопии. Введение сополимеров в АК повышает их вязкость и позволяет использовать их в соединениях с большим зазором. Показано, что введение 10 мас% сополимеров в АК на основе ТГМ-3 позволяет повысить температуру работоспособности клеевого соединения до 230°C.

Двухкомпонентный органорастворимый клей на основе (со)полимеров винилхлорида для ламинирования ПВХ-профилей

С. А. Гуткович, А. А. Миронов, О. А. Захаров

(zaharov@biochimplast.ru)

ЗАО «Биохимпласт», г. Дзержинск

В России существует значительное количество предприятий, осуществляющих выпуск ламинированных погонажных изделий из поливинилхлорида: подоконники, стеновые панели и т. п.

Стадия ламинирования выходящих из экструдера профилей является одной из важнейших и включает в себя следующие процессы: нанесение клея на ПВХ-плёнку в ракельной установке, термическая сушка клеевого слоя, прикатывание плёнки роликами к предварительно обработанному праймером ПВХ-профилю.

В настоящее время в России для ламинирования применяются двухкомпонентные полиуретановые клеи - как безрастворные, так и на основе органических растворителей. Все они зарубежного производства: Германия, Франция, Турция. Уровень цен на импортируемые органорастворимые клеи составляет 200 - 270 рублей за килограмм. При этом стоимость клея вносит значительный вклад в себестоимость конечной продукции.

В связи с созданием производства ПВХ-подоконников на ЗАО «Биохимпласт» (г. Дзержинск) мощностью до 30-ти м² в месяц и необходимостью снижения себестоимости выпускаемой продукции, для ламинации разработан органорастворимый двухкомпонентный клей собственного производства.

В качестве плёнообразующего в разработанном клее использованы (со)полимеры винилхлорида, а в качестве растворителя – метиленхлорид, как соответствующий требованиям токсикологии и взрывопожаробезопасности. Отвердитель содержит дифенилметандиизоцианат (МДИ).

Основные проблемы при разработке клея были связаны с достижением:

- стабильности раствора при требуемом соотношении сухого остатка и вязкости;
- необходимой теплостойкости клеевого соединения;

- свойств клея, позволяющих производить склеивание при некачественном праймировании ПВХ-профиля (ПВХ-плёнка должна приклеиваться на мономолекулярный слой воска);

- возможности работы с клеем в широком интервале времени открытой выдержки от 30 сек до 10 минут. (если не досушить клеевой слой, то пострадает теплостойкость, если пересушить – пострадает адгезия).

Начиная с 2009 года в ЗАО «Биохимпласт» освоен промышленный выпуск «Клея 20.12», который до настоящего времени ЗАО «Биохимпласт» успешно использует в собственном производстве ПВХ-подоконников. Достаточно конкурентоспособное соотношение цены и качества, а также продолжительный период времени апробации позволили начать реализацию «Клея 20.12.» на внутренний рынок производителей ламинированных погонажных ПВХ-профилей. При этом стоимость «Клея 20.12.» на 20-30% ниже стоимости зарубежных аналогов.

Основные технологические и иные показатели «Клея 20.12»:

- расход клея – около 120 г/м²;

- доля нелетучих веществ – около 35%;

- вязкость по Брукфильду RVT - 2000 ± 400 mPa.s;

- количество вводимого отвердителя – 3 – 5 % масс;

- время жизнеспособности смеси после введения отвердителя составляет около 18 часов;

- адгезионная прочность клеевого соединения через 24 часа - не менее 2,5 кг/см;

- клей не должен быстро желироваться и нарастать слоем на стенках ёмкости ракельной установки в процессе его расходования. Необходимость промывки ёмкости ракеля должна возникать не чаще чем через 5–7 суток непрерывной работы ламинатора;

- время открытой выдержки клеевого слоя – от 30 сек до 10 минут (зависит от производительности экструдера и конфигурации ламинатора).

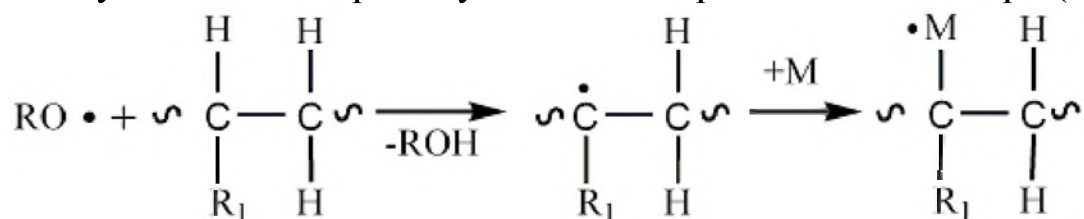
Акрилатые клеевые композиции, модифицированные минеральными нанонаполнителями

*В. А. Додонов¹, А. М. Обьедков², С. Н. Ильинов¹
(ilyanov.sergey@yandex.ru)*

¹*ННГУ им.Н.И.Лобачевского, г. Нижний Новгород*
²*ИМХ РАН им. Г. А. Разуваева, г. Нижний Новгород*

В начале 90-х гг. на кафедре органической химии ННГУ им. Н. И. Лобачевского были разработаны акрилатные клеевые композиции для склеивания материалов с низкой поверхностной энергией (полиэтилен, полипропилен, фторопласт-4, поливинилхлорид (ПВХ) и др.) как между собой, так и с различными сплавами алюминия, железа и полимерными материалами природного и синтетического происхождения. Акрилатная клеевая композиция представляет собой двухкомпонентную систему, где один компонент состоит из метилметакрилата, дакрил-90, бутилакрилата (внутренний пластификатор), метакриловой кислоты (активатор) и различных малых добавок; второй компонент – комплекс триалкилбора с гексаметилендиамином, не окисляющийся на воздухе, в качестве отвердителя. Процесс отверждения проходит при комнатной температуре по радикальному механизму, не требует дополнительной обработки поверхности. Источником радикалов является система триалкилбор - кислород воздуха, растворённый в акрилатной клеевой композиции.

Принцип склеивания указанных материалов заключается в том, что образующиеся в адсорбционном слое радикалы отрывают атом водорода от термопластов (полиэтилен, полипропилен и др.) и тем самым осуществляют привитую сополимеризацию мономера (M):



Целью данной работы является разработка и модифицирование акрилатных клеевых композиций путём введения малых добавок минеральных наночастиц с целью увеличения адгезионной прочности клеевого шва. В данной работе представлены данные по введению аэросила в клеевую композицию. Так, на подложках Al - Al получены результаты с адгезией до 9,85 МПа при введении 5% аэросила и

до 7.3 МПа при введении 3% аэросила. На подложках ПВХ-А1 получены результаты: до 10 МПа (5% аэросила) и до 9.3 МПа (3% аэросила). Введение некоторых других минеральных наполнителей существенно повышает адгезионную прочность при склеивании А1-подложек.

Оборудование для исследований и разработок современных клеевых и герметизирующих материалов

А. Н. Ершова, М. А. Фролова, М. А. Манукян (info@tirit.org)
ООО «ТИРИТ», Москва

Проведение исследований и разработок современных клеевых и герметизирующих материалов с комплексом свойств, соответствующим мировым стандартам, требует использования качественного оборудования для синтеза, анализа и испытания экспериментальных образцов.

Как известно, получение клеев и герметиков является многостадийным процессом, включающим в себя ряд подготовительных операций, синтез и анализ. Для получения экспериментальных образцов необходимо использовать различное емкостное (реакторы и сборники), сушильное и термостатирующее оборудование, а также оборудование для измельчения, разделения, фильтрации и вспомогательное оборудование (химически стойкие насосы для вязких сред, термостаты, датчики и т.д.). Для изучения свойств и анализа качества получаемых образцов необходим комплекс аналитического оборудования.

Основной проблемой при получении клеевых и герметизирующих составов является высокая вязкость продукта, которая затрудняет качественное и быстрое перемешивание, диспергирование и транспортировку образцов к месту выгрузки. Процесс синтеза и переработки осуществляется в химических реакторах различных типов. В зависимости от вязкости синтезируемых и перерабатываемых веществ, реактор может быть снабжен верхнеприводными мешалками различной мощности с разными типами перемешивающих элементов (винтовые, якорные, лопастные), что обеспечивает эффективное перемешивание реакционной массы.

Исходя из сложности процесса, технологическая линия может включать в себя одиночный химический реактор или несколько связанных между собой химических реакторов, мерных емкостей, делительных устройств.

Комплектоваться установки могут циркуляционными термостатами для поддержания температуры, вакуумными и дозирующими насосами, дозаторами, датчиками давления, температуры и уровня, системой автоматизации.

При проведении различных высокотемпературных технологических процессов наиболее широко используются химические реакторы из металла (нержавеющая сталь или специальные сплавы).



Для обеспечения возможности визуального контроля протекания процесса при разработке рецептуры незаменимы стеклянные химические реакторы. В стеклянных реакторах сырьё и продукт контактируют только со стеклом и тефлоном, поэтому в них можно работать с агрессивными средами (кислотами, щелочами, растворителями). Химические реакторы с эмалированным покрытием позволяют работать с большинством кислот и щелочей в широком диапазоне температур и давления. Помимо химической стойкости, эмаль обладает механической и абразивной устойчивостью, выдерживает термический шок.



Использование различных типов сушилок даёт возможность получать высококачественные порошки (сухие герметизирующие смеси) из различного исходного сырья.

Для изучения свойств и анализа качества получаемого продукта используется различное аналитическое оборудование (например, приборы для определения вязкости, смачиваемости, текучести и т.д.).

Опыт специалистов компании ТИРИТ позволяет решать как простые, так и сложные задачи по подбору оборудования.

Опыт специалистов компании ТИРИТ позволяет решать как простые, так и сложные задачи по подбору оборудования.

Специалисты компании детально прорабатывают каждый проект по комплектации исследовательской или испытательной лаборатории в целом или созданию одной установки. Несколько сложных исследовательских установок специалисты компании «ТИРИТ» создали в лабораториях ФГУП «НИИ полимеров», с которым у компании на протяжении нескольких последних лет установились плодотворные творческие связи.

Компания предлагает широкий спектр современного лабораторного, испытательного и производственного оборудования от ведущих европейских и американских производителей, а по ряду позиций компания является эксклюзивным поставщиком на территории России и стран СНГ. Со всем спектром поставляемого оборудования можно ознакомиться на сайте компании ООО «ТИРИТ» (www.tirit.org). Подробную информацию о технических характеристиках и стоимости оборудования можно запросить по электронной почте или факсу: +7 (495) 223-18-03.

Теплостойкие клеи-герметики, компаунды «Эластолед»

***Г. Я. Жигалин, Е. И. Минскер, А. Н. Поливанов, Е. С. Афанасьев,
О. Л. Ершов (olersh2008@yandex.ru)
ФГУП ГНИИХТЭОС, г. Москва***

Высокий уровень современной техники требует наличие материалов, устойчивых к воздействию высоких и низких температур, а также агрессивных сред. Полиорганосилоксаны линейной структуры, в том числе низкомолекулярный каучук СКТН успешно решают многие задачи техники. Однако, их термостойкость не всегда обеспечивает устойчивость эксплуатационных характеристик изделий при температурах выше +250°C и ниже -50°C.

Термоокислительная стабильность полиорганосилоксанов и устойчивость к воздействию низких температур зависит от структуры и органического обрамления основной цепи полимера. Введение в основную цепь полимера фрагментов циклического или линейного строения приводит к увеличению интервала рабочих температур (повышает устойчивость полимера при низких и высоких температурах). [1-3]

Аналогичное влияние на термостойкость и устойчивость к низким температурам оказывает тип органического радикала у атома кремния. Замена части метильных радикалов на стерически емкие термостойкие фенильные радикалы приводит к увеличению низко- и высокотемпературной устойчивости.

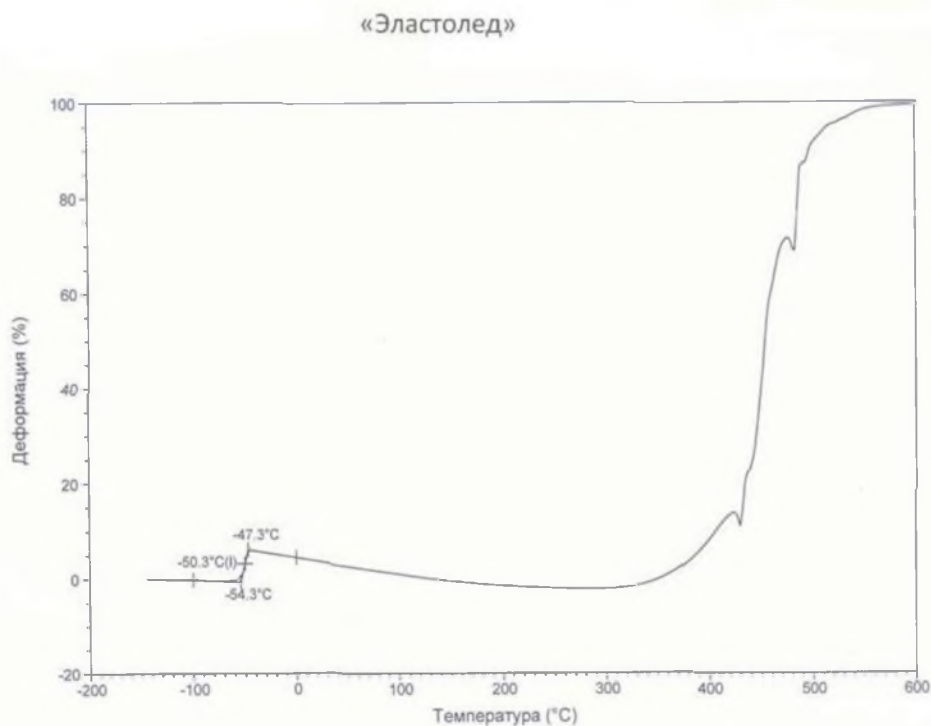


Рис. 1

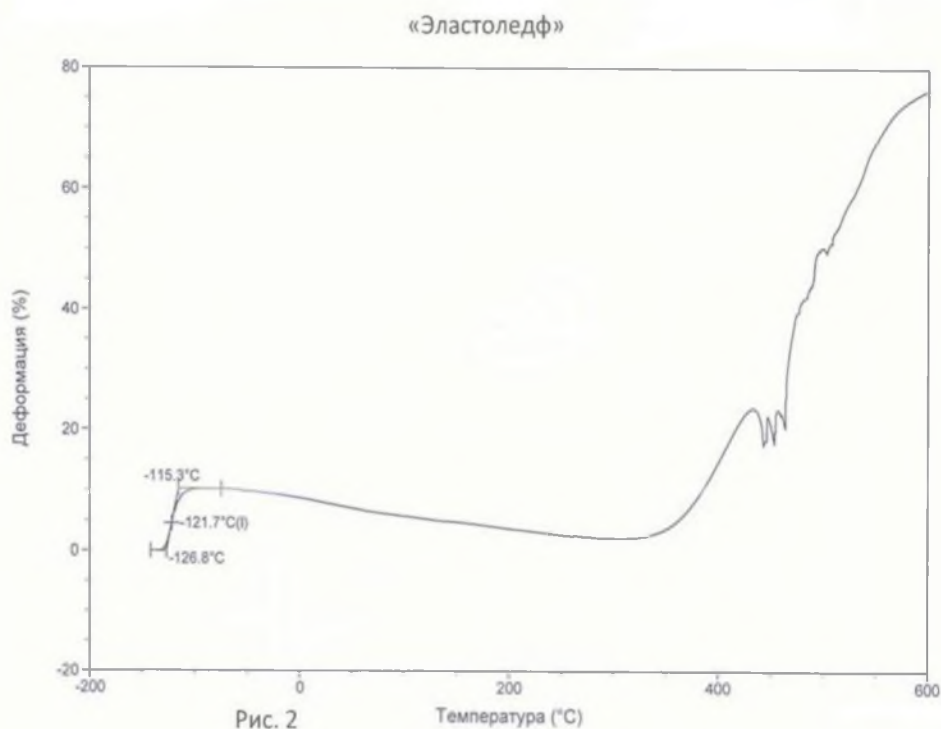


Рис. 2

В настоящей работе авторы предлагают клеи-герметики и компаунды, разработанные с использованием силоксанового лестничного блоксополимера – материалы «Эластолед». Предлагаемые материалы представлены в однокомпонентном и двухкомпонентном варианте, отверждаемые в присутствии катализатора на холоду. Предлагаемые материалы в тонких слоях могут использоваться в покровных, изолирующих клеевых составах, а в толстых слоях в качестве прокладочных материалов и герметиков. Материалы «Эластолед» имеют хорошую адгезию к гладким поверхностям на уровне 10-15 кг/см² в исходном состоянии без использования подслоев. Прочностные характеристики вулканизатов ненаполненных материалов «Эластолед» находятся на уровне 18-20кг/см². Проведенные термомеханические исследования вулканизатов материалов «Эластолед» и «Эластолед-Ф» показали, что они могут эксплуатироваться в интервале температур от -55°С до +300°С и от -120°С до 380°С соответственно с сохранением эластичности. (Рис. 1,2).

Физико-механические характеристики предлагаемых материалов «Эластолед» и «Эластолед-Ф» в процессе термоокислительного старения в интервале температур от +20°С до +350°С изменяется на 50-60% и на ~30% соответственно (табл.).

Таблица. Физико-механические характеристики вулканизатов материалов «Эластолед»

Материал	Тип. кат.	Исх. сост.		300°С - 5 час.		300°С – 5 час.		Адгез. прочность***			
								Исх. сост.		300°С - 5час.	
		σ, кг/см ²	L, %	σ, кг/см ²	L, %	σ, кг/см ²	L, %	σ, кг/см ²		σ, кг/см ²	
								Al-Al	Ст-Ст	Al-Al	Ст-Ст
Эластолед-1*	«1»	20	170	16,4	67	8,5	12,4	14,8	13,8	8,8	6,35
Эластолед-2**	«2»	19,8	90	15,4	54	9,7	15,6	11,8	10,5	8,0	4,7
Эластолед-1Ф*	«1»	18,8	150	13,4	102,5	12,5	32	15,0	12,0	3,8	3,5
Эластолед-2Ф**	«2»	16,7	48	7,5	26	8,4	16	18,0	7,5	1,5	2,0

* - герметики, ** - компаунды, *** - адгезионная прочность оценивалась методом сдвига без подслоя

Использование наполнителей различного типа оставляет широкое поле деятельности для повышения прочностных и термических характеристик материалов «Эластолед».

Литература

1. Термическая стабильность кремнийорганических полимеров // М. НИИТЭХИМ, - 1989, - 323с.
2. Голдовский Е.А., Кузминский А.С. // Каучук и резина. - 1979г. - С.24-31.
3. Минскер Е.И., Степанов Г.В., Торбунов А.И., Рязанов К.Б. Перспективные теплостойкие теплопроводные электроизоляционные кремнийорганические материалы «Эластик» // V^{ая} Международная конференция электротехнические материалы и компоненты , 20-25 сентября - 2004г. - С.17-19.

Обработка поверхности ПВХ промоутерами адгезии

А. М. Исламов, В. Х. Фахрутдинова, Л. А. Абдрахманова

(iam16@yandex.ru)

КазГАСУ, г. Казань

На сегодняшний день на основе ПВХ изготавливают большой ассортимент материалов и изделий, используемых в различных отраслях промышленности. Это обусловлено тем, что они обладают более высокими эксплуатационными свойствами, негорючестью, высокой химической стойкостью, а также являются недорогими по сравнению с другими крупнотоннажными полимерами (ПЭ, ПП, ПС).

При изготовлении различных сложных изделий и конструкций из ПВХ, часто неразъемные соединения элементов создаются путем склеивания. Этот метод является предпочтительным при соединении пластмасс, чувствительных к нагреву, сложной формы, или, где требуется точная подгонка между сопрягаемыми элементами для достижения высокой степени герметичности [1].

Прочность клеевого соединения зависит от свойств применяемого клея (смачивающая способность, структура и полярность макромолекул), а также в значительной степени от адгезионных свойств склеиваемых полимерных материалов, в частности структуры поверхности и ее полярности [1].

Как известно, ПВХ относительно хорошо поддается склеиванию, как с самим собой, так и с другими полимерами, металлами, древесиной, тканями [2]. Однако прочность адгезионного слоя уступает когезионной прочности.

Существуют различные методы для усиления адгезии между клеящим материалом и полимером, заключающиеся в изменении состоянии поверхности, а именно ее активации путем механической обработки, физического и химического воздействия, приводящие к увеличению гидрофильности, полярности, когезионной прочности и т.д. [3, 4]. Однако эти методы имеют определенные недостатки, связанные со сложностью и дороговизной или небольшим увеличением адгезии.

В большинстве случаев склеивание ПВХ изделий осуществляют полиуретановыми клеями, которое связано с высокой полярностью изоцианатных (NCO-) групп. Благодаря этому, изоцианаты также используются в качестве адгезионного грунта, модифицирующей добавки в другие клеи, для повышения адгезии к пластмассам [5].

Исходя из вышесказанного, наиболее эффективным методом увеличения адгезионных свойств ПВХ материалов является поверхностная диффузионная модификация полимерного материала в реакционноспособном олигомере, в частности полиизоцианате (ПИЦ) и последующее температурное отверждение олигомера. Это позволяет получать материалы не только с увеличенной полярностью за счет содержания функциональных групп олигомера, но и с усиленными поверхностными свойствами (увеличение поверхностной микротвердости ~ в 2 раза, динамического модуля упругости ~ в 1,5 раза при степени пропитки $\alpha=0,85\%$), упрочняющими материал в целом. Нами показана возможность и эффективность увеличения адгезии уретанового клея к поверхности ПВХ материалов, модифицированной полиизоцианатом.

Литература

1. А.Н. Шестопал, Ю.С. Васильев, Э.А. Минеев и др. Справочник по сварке и склеиванию пластмасс/ Под общ. ред. А.Н. Шестопаля.- К.: Техника, 1986.- 192 с., ил.
2. Ковачич Л. Склеивание металлов и пластмасс: пер. со словац./Под ред. А.С. Фрейдина.-М.: Химия, 1985. – 240 с., ил.

3. Поверхностная обработка пластмасс. Перевод с чешского. Под редакцией Ш.Л. Лельчука. Л., «Химия», 1972, стр. 184
4. Вильнав Ж.-Ж. Клеевые соединения: пер. с франц/ Под ред. Г.В. Малышевой.- Москва: Техносфера, 2007. – 384 с.
5. Тризно М.С., Москалев Е.В. Клеи и герметики. – Л.: Химия, 1980. – 120 с.

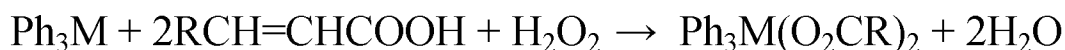
Синтез сурьма- и висмутсодержащих мономеров для введения в акрилатные клеевые композиции в качестве сшивающих агентов

*О. С. Калистратова, Р. В. Верховых (roman-verkhovykh@yandex.ru),
А. В. Гуцин, В. А. Додонов
ННГУ им. Н.И. Лобачевского, г. Нижний Новгород*

Органические производные трифенилсурьмы и трифенилвисмута могут быть применены как добавки в акрилатные клеевые композиции в качестве сшивающих агентов. Такие композиции могут быть использованы для склеивания пластиков с низкой поверхностной энергией (ПЭ, ПП, ПВХ, фторопласт-4).

Целью данной работы было осуществление синтеза производных трифенилсурьмы и трифенилвисмута с различными непредельными карбоновыми кислотами: метакриловой, кротоновой и коричной по методу подобно описанному ранее для акриловой кислоты [1,2]. Необходимо также было исследовать введение малых добавок (0,5 – 2%) полученных соединений в акрилатные клеевые композиции в качестве сшивающих агентов.

Синтез металлоорганических соединений осуществляли окислительным методом по реакции:



где M=Sb, Bi, а R= CH₂=CH-, CH₂=C(CH₃)-, CH₃CH=CH-, C₆H₅CH=CH-

Все полученные продукты подтверждены различными методами: ¹H-ЯМР, ИК-спектроскопией, РСА. Определены т.пл. и выходы продуктов после перекристаллизации из системы гексан-хлороформ.

Полученные вещества вводились в акрилатные клеевые композиции для увеличения адгезионной прочности клеевого шва.

В ряду МОС наилучшую адгезионную способность показала добавка ДМТФС, адгезионная прочность достигала значения 8,2 МПа

при введении 0.5 масс.%. Аналогичная зависимость проявилась для ДАТФС, однако максимальная прочность клеевого шва оказалась меньше (7,7 МПа) и при большем содержании добавки (1%) (значения стандарта 7,0 МПа).

Остальные соединения в данном ряду (ДКрТФС, ДЦТФС, ДАТФВ, ДМТФВ*) понижали либо не оказывали существенного влияния на адгезионную способность клеевого шва.

Таким образом, получены металлорганические мономеры, пригодные для введения в акрилатные клеевые композиции для увеличения прочности адгезионного шва (ДАТФС, ДМТФС).

Литература

1. Гушин А.В., Шашкин Д.В. и др. // Журн. общей химии. 2011. Т. 81. Вып. 3. С. 397-400.
2. Шашкин Д.В., Калистратова О.С. // Четырнадцатая конференция молодых ученых-химиков Нижегородской области 17-19 мая 2011 года. Тезисы докладов. Н. Новгород: ННГУ, 2011. С. 90.

* ДМТФС (В) – диметакрилат трифенилсурьмы (висмута); ДАТФС (В) – диакрилат трифенилсурьмы (висмута); ДКрТФС – дикротонат трифенилсурьмы; ДЦТФС – дициннамат трифенилсурьмы)

Термические методы анализа – экспресс-методы оценки качества поливинилацеталей

Т. С. Лобаева, Е. П. Папкина, М. Ю. Рябинина, Н. К. Кобякова
(kobyakova@nicp.ru), Г. Н. Червякова
ФГУП «НИИ полимеров», г. Дзержинск

Одним из основных направлений применения поливинилацеталей является их использование в качестве компонентов термостойких конструкционных клеев и ряда других адгезионных материалов – лаков, грунтовок, покрытий. В связи с этим закономерен интерес к адгезионным и когезионным свойствам поливинилацеталей, которые, в свою очередь, определяются составом полимера, т. е. содержанием и соотношением функциональных групп. Следовательно, для оценки пригодности поливинилацеталей в адгезионных

композициях необходимы экспресс-методы анализа их состава и свойств.

Как правило, функциональные группы в цепях поливинилацеталей распределены неравномерно, что является следствием гетерогенности процесса ацеталирования на заключительной стадии. Весьма чувствительны к изменению состава полимера, как известно, такие свойства, как термостабильность и температура стеклования. Поэтому можно ожидать, что фракции полимера с разным содержанием ацетальных групп будут иметь различные температуры стеклования. В связи с этим в качестве экспресс-методов оценки качества поливинилацеталей были рассмотрены термические методы анализа. Установлено, что определение температурных переходов стеклования методами ДСК (ДТА) даёт нам возможность оценить композиционную неоднородность поливинилацеталей, а анализ кривых ТГА поливинилацеталей позволяет судить о содержании ацетальных групп и относительной термической стабильности различных партий продукции.

Таким образом, с помощью термограмм ДТА и ТГА можно провести первичную оценку пригодности образцов поливинилацеталей для дальнейших испытаний и применения в реальных клеевых композициях.

Полученная данными методами информация имеет важное практическое значение при оптимизации технологического процесса ацеталирования ПВС, позволяет повысить качество, а значит и конкурентоспособность отечественных клеев и адгезионных материалов на основе поливинилацеталей.

Повышение водостойкости материалов на основе водных ПУД, не содержащих органических растворителей

*А. А. Мищенко¹, Н. П. Короткова², В. С. Лебедев², Ю. Т. Панов¹
(korotkova@macromer.ru)*

¹ *ВлГУ им. А. Г. и Н. Г. Столетовых, г. Владимир*

² *ООО «НПП «Макромер», г. Владимир*

Полиуретаны (ПУ), благодаря уникальному сочетанию таких свойств, как высокая адгезия к различным подложкам, высокие эластичность и прочность, широко применяются в клеях и герметиках.

Применение ПУ в виде водных дисперсий позволяет существенно повысить экологическую безопасность клеевых и герметизирующих ПУ-материалов. Водные полиуретановые дисперсии (ПУД) представляют собой дисперсии в воде высокомолекулярных полиуретанмочевин и ПУ, стабилизированные за счет введения в структуру полимера гидрофильных групп. Образование ПУ-пленки происходит за счет удаления воды из полимера в процессе сушки при комнатной или повышенной температуре. Современные ПУД не содержат органического растворителя или содержат его в очень небольшом количестве (до 5 %), не содержат токсичных изоцианатных групп, поэтому их относят к экологически безопасным продуктам.

ПУД, так же как, и безводные ПУ получают на основе самых разных полиолов и изоцианатов, варьируя, таким образом, свойства готовых ПУ-материалов и обеспечивая разнообразие областей их применения. По данным за 2012 г., потребление ПУД в качестве клеев и герметиков составило около 16 % от общемирового потребления ПУД, при этом ожидается, что рост потребления этих продуктов в течение ближайших 5 лет будет на уровне около 6 % в год [1].

Современные ПУД обеспечивают практически тот же уровень свойств ПУ-материалов, что и неводные ПУ-системы. Однако, необходимость введения гидрофильных групп в ПУ-полимер, диспергированный в воде, ведет к увеличению водопоглощения материала, следовательно, снижению его водостойкости, что ухудшает его потребительские свойства. Часто встречающийся в литературе подход заключается во введении высокогидрофобных участков в ПУ-полимер [2,3], что требует применения специальных продуктов, следовательно, ведет к удорожанию ПУД.

В данной работе, выполненной в НТЦ НПП «Макромер», проводилось исследование способов снижения водопоглощения ПУ-материалов, полученных на основе ПУД. ПУД получали по технологии, разработанной в компании, позволяющей получать дисперсии, не содержащие растворитель, на основе ДМС-полиэфиров.

В настоящее время происходит активное замещение традиционной КОН-технологии промышленного синтеза простых полиэфирполиолов на ДМС-технологии, позволяющую получать бездефектные высокомолекулярные олигомеры. Хорошо известно,

что традиционные полиэфирполиолы имеют эквивалентную массу не выше 1500, в то время как ДМС-полиэфиры синтезированы с эквивалентной массой до 10 000, что открывает возможности получения новых свойств ПУ-материалов на их основе [4]. Так, увеличение ММ полиэфира повышает его гидрофобные свойства.

Изучение в данной работе влияния ММ ДМС-полиэфира на водопоглощение ПУ-пленок, показало, что при увеличении ММ полиэфира с 1000 до 8000 г/моль водопоглощение снижается в ~ 7 раз, при этом пленки имеют хорошие физико-механические свойства.

Также было изучено влияние природы удлинителя цепи на водопоглощение и другие физико-химические свойства пленок. Замена наиболее широко применяемого в качестве удлинителя этилендиамина на 2-метил-1,5-диаминопентан снизило водопоглощение в ~ 3 раза. Применение Лапроксида ТМП совместно с этилендиамином в качестве удлинителя цепи также существенно улучшает водопоглощение. В данном случае водопоглощение снижается за счет введения в полимер участков трехмерной сшивки.

Литература

1. Global overview of the polyurethane dispersions (pud) market © IAL consultants, October 2012.
2. Teng Su. Preparation and properties of well-defined waterborne polyurethaneurea with fluorinated siloxane units in hard or soft segments. Teng Su, Gui You Wang, Chun Pu Hu // Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry.- 2007.-V. 45, Issue 21.- P. 5005 – 5016.
3. Sang Hong Park. Hydrolytic stability and physical properties of waterborne polyurethane based on hydrolytically stable polyol. Sang Hong Park, Il Doo Chunga, Andreas Hartwigb, Byung Kyu Kim // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.- 2007.- V. 305, Issue 1-3.- P. 126-131.
4. Короткова Н. П. Сравнение свойств полиуретановых эластомеров на основе ДМС- и традиционных простых полиэфиров / Короткова Н. П., Мищенко А. А., Антипова Е. А., Лебедев В. С. // Клея. Герметики. Технологии. – 2012.- № 8.- С. 10-13.

Разработка анаэробных герметизирующих прокладок и исследование их свойств

*А. Ф. Мурох, М. П. Бадрызлова, Н. В. Заитова, О. Г. Жданова,
С. В. Балашов, К. В. Шишин (niip@kis.ru)
ФГУП «НИИ полимеров», г. Дзержинск,
ННГТУ, г. Нижний Новгород*

Анаэробные прокладки представляют собой высоковязкие композиции, способные длительное время храниться, не изменяя своих свойств, и отверждаться при попадании в зазор между металлическими поверхностями при отсутствии доступа кислорода воздуха. В отличие от твердых, анаэробные прокладки уплотняют не за счет деформации материала при сжатии, а вследствие заполнения микронеровностей соединяемых поверхностей и перекрывания возможных каналов утечек сред при отверждении. Благодаря этому герметизация плоских разъемных соединений с применением анаэробных прокладок находит все более широкое распространение в промышленности.

При разработке анаэробных прокладок освоен синтез оригинальных уретанакрилатов на основе полиоксиалкиленгликолей и олигобутадиенов с концевыми гидроксильными группами, обеспечивающих необходимые прочностные и упруго-эластичные свойства материала. Следует отметить, что олигоуретанакрилаты нашли применение также в УФ-отверждаемых композициях для волоконной оптики и электроники, в расходных материалах для 3D-прототипирования.

Исследования влияния компонентов на свойства анаэробных прокладок проводили методами дисперсионного и регрессионного анализов и анализа средних величин. Математическое планирование эксперимента выявило не только характер влияния компонентов на свойства композиций, но и позволило интенсифицировать процесс разработки состава.

Изучены физико-механические, реологические и санитарно-химические свойства анаэробных прокладок, их работоспособность в различных условиях. Спроектировано оригинальное оборудование, позволяющее автоматизировать стадии синтеза, расфасовки и применения анаэробных прокладок.

Технологии ремонта трубопроводов с применением адгезивных и герметизирующих материалов

А. Ф. Мурох, В. С. Смирнов, З. С. Хамидулова, В. П. Луконин
(niip@kis.ru)

ФГУП «НИИ полимеров», г. Дзержинск,
ННГТУ, г. Нижний Новгород

Трубопроводы являются важнейшими технологическими коммуникациями, транспортирующими жидкие или газообразные продукты как внутри предприятий, так и на большие расстояния. В процессе эксплуатации под действием перекачиваемых продуктов, а также факторов окружающей среды происходит разрушение элементов и арматуры трубопроводов. Обеспечение безопасного функционирования трубопроводов является важнейшей задачей, от которой зависит как стабильность работы промышленности, так и жизнеобеспечение населения.

Нами разработаны технологии ремонта трубопроводов различного назначения с применением адгезивных и герметизирующих материалов. В отличие от традиционных способов ремонта, таких как заделка дефектов электросваркой, использование металлических накладок, замена дефектных участков на новые, применение адгезивных и герметизирующих материалов позволяет проводить ремонтные работы без остановки подачи или снижения рабочих параметров транспортируемых сред. Сущность технологии заключается в создании вокруг дефектного участка замкнутого объема, который заполняется герметизирующим материалом.

В качестве герметизирующего материала используются составы Анатерм и Унигерм, которые обеспечивают быстрое и надежное перекрытие пропусков рабочих сред на паро-, газо- и нефтепроводах.

Спроектированное оборудование и приспособления позволяют восстанавливать работоспособность запорной и регулирующей арматуры, соединительных деталей и элементов трубопроводов.

Технологии ремонта прошли апробацию в профильных организациях. Разработаны инструкции по видам ремонта, на все приспособления имеются чертежи, а клеи и герметики выпускаются в соответствии с ТУ и сертифицированы Госсанэпиднадзором. Представленные технологии защищены патентами РФ.

Исследование влияния молекулярной массы ПВС на адгезионные и вязкостные свойства поливинилформальэтилаля – компонента теплостойких клеев специального назначения

Е. П. Папкина, Л. Н. Белодед, М. Ю. Рябинина, О. Г. Жданова, Н. К. Кобякова (kobyakova@nicp.ru), В. Н. Курская
ФГУП «НИИ полимеров», г. Дзержинск

Отличительной особенностью поливинилацеталей (ПВАц) являются их высокие адгезионные свойства к самым различным материалам – металлам, стеклу, дереву, коже, керамике и др., обусловленные наличием полярных (гидроксильных и ацетатных) групп в макромолекуле. Благодаря этому ПВАц широко применяются в качестве компонентов клеев, связующих, покрытий, клеящих плёнок и лаков.

Технические свойства клеящих композиций, содержащих ПВАц, изменяются в широких пределах, в зависимости от типа ацетала, молекулярного веса, степени замещения гидроксильных групп ацетальными, содержания ацетатных групп и т.д. Важной характеристикой клеевой композиции является её вязкость, которая обуславливает удобство работы с ней, способ нанесения и расход. Более того, предельное упрочнение адгезионного шва достигается при максимальном заполнении микродефектов на поверхности субстрата, чему способствует снижение вязкости клеевой композиции. Большая молекулярная масса полимерных компонентов композиции приводит к увеличению её вязкости. Это существенно осложняет применение композиции и ведёт к перерасходу материала.

Целью данной работы было изучение влияния молекулярной массы исходного поливинилового спирта (ПВС) на адгезионные и вязкостные свойства поливинилформальэтилаля (ПВФЭ) – компонента теплостойких клеев специального назначения. Исследование данной зависимости позволило решить практическую задачу создания клеевой композиции с заданными эксплуатационными и технологическими свойствами.

Для синтеза ПВФЭ использовали промышленные партии ПВС с молекулярной массой от 16 000 до 62 000. Известно, что на вязкость растворов ПВФЭ наряду с молекулярной массой исходного ПВС влияет и соотношение формальных и этилальных групп в макромолекуле [1]. Для исключения влияния этого фактора синтезировали

образцы ПВФЭ близкого состава. В ходе исследований показано, что вязкость растворов полученных образцов ПВФЭ изменяется в широких пределах – от 20с до 240с.

В процессе синтеза ПВАц наряду с основной реакцией внутримолекулярного ацеталирования протекает и нежелательная реакция межмолекулярного ацеталирования, которая приводит к существенному росту молекулярной массы ПВФЭ и, соответственно, увеличению вязкости раствора полимера. Для того чтобы оценить масштабы упомянутого процесса, определяли молекулярно-массовые характеристики как исходного ПВС, так и полученного ПВФЭ.

Молекулярно-массовое распределение (ММР) образцов исследовали методом ГПХ на гель-проникающем хроматографе с набором из пяти спирогелевых колонок с пористостью 10^5 , 3×10^4 , 10^4 , 10^3 и 250 \AA (Waters, США). В качестве детектора использовали дифференциальный рефрактометр R-403 (Waters). Элюентом служил тетрагидрофуран (ТГФ), скорость 1 мл/мин. Для калибровки применяли узкодисперсные стандарты полистирола (9 образцов с ММ от 2900 до 2 700 000). Для анализа готовили 0,7%-ные растворы полимеров в ТГФ, объём дозы 2мл. Анализ проводили при комнатной температуре.

Используя данные о составе ПВФЭ, найденные методом ЯМР-спектрокопии [2], рассчитывали среднее значение молекулярной массы звена ММ_{ср} образцов ПВФЭ. Затем на основе данных ММР и ММ_{ср} получали средние степени полимеризации ПВФЭ R_n и R_w и сопоставляли их с аналогичными характеристиками исходного ПВС.

Выполненные расчёты показали, что отношение $R_{n\text{ПВФЭ}}/R_{n\text{ПВС}}$ колеблется в пределах от 6,9 до 10,1. Полученные результаты подтверждают протекание в процессе синтеза ПВФЭ реакции межмолекулярного ацеталирования в значительной степени и показывают, что степень сшивки рассматриваемых образцов ПВФЭ приблизительно одинакова. Кроме того, отмечено, что склонность к сшивке увеличивается при применении более высокомолекулярного ПВС. Таким образом, возрастание вязкости образцов ПВФЭ одинакового состава вызвано преимущественно изменением молекулярной массы исходного ПВС.

Для оценки адгезионных свойств образцов ПВФЭ, имеющих различные ММР, готовили клеевые композиции, содержащие наряду с ПВФЭ феноло-формальдегидную смолу, пластификатор и раствори-

тель. Адгезию композиций оценивали определением прочности при сдвиге или при равномерном отрыве.

Испытания показали, что адгезия в рассматриваемых пределах изменения молекулярной массы ПВС постоянна или незначительно уменьшается с увеличением ММср.

Таким образом, показана возможность целевой корректировки вязкостных характеристик ПВФЭ варьированием молекулярной массы исходного ПВС (например, путём смешения высоко- и низкомолекулярного ПВС) при сохранении высоких адгезионных свойств ПВФЭ.

Литература

1. Ушаков, С.Н. Поливиниловый спирт и его производные / С.Н.Ушаков. – М.: Изд. АН СССР, 1960. – 867с.
2. Пашкина, Е.П. Разработка современных методов исследования структуры и свойств поливинилацеталей./ Е.П. Пашкина, В.Н.Курская, Т.С.Лобаева, Ю.А.Курский, М.Ю.Рябинина, Н.К.Кобякова // Сборник научных трудов «Пластмассы со специальными свойствами»./ Под общ. ред. Лаврова Н.А. - СПб.: ЦОП «Профессия», 2011г. – с. 145-152.

Разработка новых адгезивных композиций на основе эпоксидных олигомеров, наполненных органическими соединениями

*А. В. Пестов, И. С. Пузырев, А. В. Мехеев, В. А. Кузнецов,
В. И. Вичужанин, С. В. Смирнов (pestov@ios.uran.ru)
Институт органического синтеза УрО РАН, г. Екатеринбург
Институт машиноведения УрО РАН, г. Екатеринбург*

В качестве эффективной адгезивной основы клеевых, герметизирующих и лакокрасочных композиций для металлических изделий используют либо эпоксидные, либо уретановые полимеры. С промышленным получением последних в России существуют значительные трудности, поэтому данная работа является актуальной и направлена на разработку альтернативных клеевых, герметизирующих и лакокрасочных материалов на основе наполненных эпоксидных смол с целью расширения возможностей их использования и

обеспечения импорт-независимого рынка указанных материалов, обладающих высокими адгезивными и антикоррозионными свойствами.

Ранее разработанные эпоксидные композиции, содержащие органические соединения титана [1], показали высокие и стабильные эксплуатационные и технологические свойства (механическая прочность, теплостойкость, адгезионные и диэлектрические свойства), что обеспечивает их текущее использование. Композиций, содержащих другой алкоксид, не известно, но исследования в литературе показывают, что лучшими катализаторами полимеризации эпоксидных функций являются алкоксиды алюминия, олова и тантала [2]. Использование в качестве катализаторов отверждения кремний-органических производных аминов в литературе известно, но в качестве алкокси-остатка используются только двухатомные спирты [3]. Такие композиции имеют высокую адгезию к алюминиевым сплавам [4].

Разработаны и синтезированы композиции, содержащие алкоксиды титана (композиция 1), алюминия (композиция 2) и циркония (композиция 3). Как следует из полученных данных, отвержденные композиции не набухают в воде и водно-солевом составе, обладают сравнимой термической стабильностью вне зависимости от содержащегося в них алкоксида металла. Температура начала разложения соответствует 200° С. Таким образом, наличие металла обеспечивает не только кислотно-Льюисовский катализ отверждения клеевой композиции, но и обеспечивает большую термическую устойчивость полученного изделия. Зависимость механических свойств и сравнение адгезионной силы по отношению к различным металлам оценивали пределом прочности клеевого соединения при сдвиге (таблица).

Наилучшую механическую прочность и адгезию к поверхности металла обеспечивает алкоксид титана (композиция 1) по отношению как к хром-содержащим сталям, так и к сплаву алюминия. Причем, к последнему в большей степени, чем к хром-содержащей стали. Композиции, содержащие алкоксид алюминия (композиция 2) и циркония (композиция 3), обладают лучшей адгезией к хром-содержащей стали, нежели к алюминиевому сплаву. Отсутствие алкоксида металла отрицательно сказывается не только на более низкой термической стабильности отвержденной композиции, но и на ее механических свойствах, что установлено по результатам исследования прочности склеивания с применением коммерчески

доступного эпоксидного клея в сравнении с новыми алкоксидсодержащими клеевыми композициями. В случае алкоксидсодержащих композиций прочность склеивания в несколько раз выше.

Таблица - Предел прочности клеевых композиций при равномерном отрыве, кГ/см²

Клеевая композиция	Склеиваемый металл		
	Хромсодержащая сталь	Сплав алюминия	Сталь 3
1	286	173	220
2	212	180	–
3	62	29	–
Коммерческий эпоксидный клей	53	35	56

Разработанные новые адгезивные композиции предполагают комплексное использование: в качестве клеев с высокой адгезией к металлическим поверхностям, для литьевого изготовления конструкционных деталей и в качестве лакокрасочных материалов с высокой адгезией и антикоррозионными свойствами, в том числе для решения проблемы восстановления поврежденных коррозией поверхностей деталей, изготовленных из сплавов алюминия и сталей различных марок.

Работа выполнена при финансовой поддержке Уральского отделения РАН (проект № 12-М-123-2045)

Литература

1. Суворов, А.Л. Свойства полимеров на основе эпоксидных смол и сложноэфирных олигомеров, содержащих титан / Суворов А.Л., Дульцева Л.Д., Овчинникова Г.И., Ятлук Ю.Г., Алехина В.Д. // Пластические массы. 1989. №3. С. 95-96.
2. Hoebbel, D. On the Influence of Metal on the Epoxide Ring-Opening and Condensation Reactions of 3-Glycidioxypropyltrimethoxysilane Alkoxides / Hoebbel D., Nacken M., Schidt H. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2001, P. 178-187.

3. Ефремов, А.А. Использование кремний-органических соединений для модифицирования эпоксидных композиций / Ефремов А.А., Загидуллин А.И., Колпакова М.В., Гарипов Р.М., Стоянов О.В. // Клеи. Герметики. Технологии. 2008, №4, С. 12-17.
4. Сорокин, М.Ф. Покрытия с повышенной адгезией к анодированному алюминию и его сплавам / Сорокин М.Ф., Кочнова З.А., Захарова А.А., Черобыло И.А.// ЛКМ и их применение. 1980, № 4, С. 32-35.

УФ-отверждаемые эпоксидные покрытия для композитных материалов

***Г. В. Рыбачук, Н. А. Устюжанцева,
Н. В. Заитова, О. А. Синеокова, О. Г. Жданова,
З. С. Хамидулова (khamidulova.zoya@yandex.ru), А. С. Фокин
ФГУП «НИИ полимеров», г. Дзержинск,
ООО «ННКЦ», г. Новоуральск***

Цель работы - создание композиций катионного УФ-отверждения на основе эпоксидных связующих для получения новых конструкционных материалов для роторов и турбин, в том числе корректирующих(балансируемых) масс, и обладающих адгезионными свойствами, близкими свойствам поликонденсационных эпоксидных покрытий, отвержденных полиэтиленполиамином. При исследовании УФ-отверждаемых композиций использовали в качестве основы диановую эпоксидную смолу марки ЭД-20 и циклоалифатическую смолу Araldite CY 179. В качестве активных разбавителей исследовали бутилглицидиловый эфир УП-624 и алифатическую эпоксидную смолу ДЭГ-1, для повышения эластичности покрытий использовали диэтиленгликоль, линейный полиуретан с гидроксильными группами, низкомолекулярные каучуки марок ПЭФ-3А, ПДИ-3АК, ППГ-3А, СКН-ЭГ, СКН-ЭЛ, а в качестве сшивающей добавки глицерин. С целью обеспечения высокой скорости фотоотверждения применяли фотоинициаторы катионного отверждения, представляющие собой растворы йодониевых солей и фотосенсибилизатора в реакционноспособном растворителе.

Свойства разработанной УФ-отверждаемой композиции в сравнении с поликонденсационным и импортным составами приведены в таблице:

Свойства	Композиция Квант-101	Поликонден- сационный состав	Импортная композиция
Кажущаяся вязкость по Брукфильду при 25°C, мПа·с	3500-3800	-	-
Время отверждения при интенсивности УФ-излучения 200 мВт/см ² , сек	100	4 ч при 25°C 8 ч при 60°C	100
Прочность при нормальном отрыве/то же с пост-отверждением при 60°C, МПа -эпоксидная подложка- углепластик	12,0 /17,4 10,2 / 12,4	14,6 7,3	7,1 / 8,1 3,5 /3,4
Твердость покрытия толщиной 150 мкм	НВ	Н	-
Максимум тепловыделения при фотоотверждении, мВт/мг	6,3	-	4,9
Время достижения максимума тепловыделения, сек	10,5	-	25,0
Энтальпия фотоотверждения, Дж/г	161	-	189

Механические испытания и проверка на химическую стойкость по отношению к мягким фторирующим соединениям показали возможность использования композиции Квант-101 в качестве корректирующих (балансируемых) масс для роторов (турбин), работающих в химически агрессивных средах.

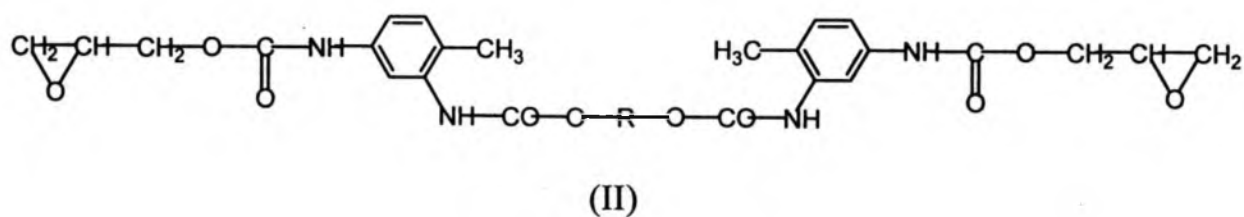
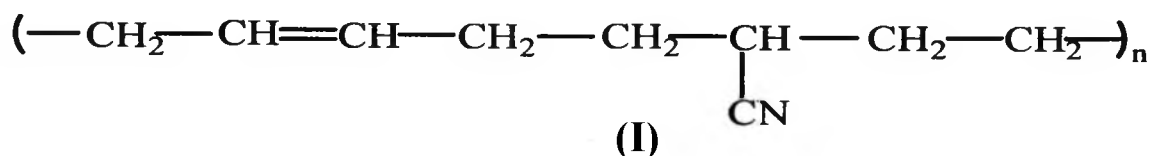
Исследование характеристик высоконаполненной полимерной композиции в зоне её скрепления с жёсткой многослойной подложкой

*О. И. Сидоров, Ю. М. Милёхин, А. А. Матвеев, Т. П. Поисова,
Л. А. Давыдова, Е. И. Леонов (fcdt@monnet.ru)
ФЦДТ «Союз», г. Дзержинский Московской обл.*

Одной из сложных проблем физико-химии наполненных полимеров является скрепление высоконаполненных полимерных композиций (ВПК) с жёсткой многослойной подложкой [1]. В связи с этим широкое применение получил тканево-клеевой способ скрепления ВПК. Реализация данного способа скрепления заключается в нанесении крепящего состава (КС) на тканевую подложку, сдублированную с резиной. На поверхность крепящего состава наносится вулканизирующая добавка (ВД).

Как правило, основными компонентами КС являются олигомерный каучук, различные целевые добавки, а также отвердитель каучука. ВПК представляет собой отверждённое связующее, на основе пластифицированного каучука, содержащее дисперсные наполнители. В качестве ВД на поверхности КС часто применяется отвердитель каучука ВПК.

Для скрепления ВПК на основе бутадиеннитрильного каучука (I), пластифицированного полярным пластификатором, разработан КС на основе олигодиеуретанэпоксидного каучука (II), который ограниченно совместим с пластификатором ВПК [2].



Для повышения прочности скрепления КС с ВПК на поверхность КС наносится ВД, представляющая собой отвердитель ВПК – хиноловый эфир. ВД предварительно растворяется в летучем растворителе. Критерием оптимальности поверхностного расхода ВД является отношение $\sigma_{отр} / \sigma_p$, где $\sigma_{отр}$ – прочность скрепления КС с ВПК, σ_p – прочность ВПК. При расходе ВД 22 г/м^2 по сухому остатку достигается максимальное значение $\sigma_{отр}$, которое составляет $0,9 - 1,1 \sigma_p$.

Проведены исследования характеристик ВПК в зоне её контакта с КС. Установлено, что при расходе ВД от 0 до 22 г/м^2 по сухому остатку повышается модуль упругости и снижается деформация пограничных с КС слоёв ВПК по сравнению с глубинными слоями ВПК.

Методом ИК-спектроскопии определено количество золь-фракции каучука ВПК и количество пластификатора ВПК в пограничных с КС и глубинных слоях ВПК.

Показано, что увеличение расхода ВД на поверхности КС с 0 до 30 г/м^2 по сухому остатку приводит к уменьшению количества золь-фракции каучука в пограничных с КС слоях ВПК. Так, при расходе ВД 22 г/м^2 по сухому остатку количество золь-фракции бутадиеннитрильного каучука в пограничных с КС слоях составляет 9,7%, а в глубинных слоях ВПК – 18,9%. При этом содержание пластификатора ВПК в пограничных с КС слоях понижено на ~20% по сравнению с глубинными слоями ВПК.

Таким образом, проведённые исследования показывают, что в зоне скрепления ВПК с жёсткой многослойной подложкой происходит изменение физико-механических характеристик ВПК – повышается модуль упругости, снижается деформация, а также уменьшается количество золь-фракции каучука и содержание пластификатора ВПК.

Литература

1. Энергетические конденсированные системы. Краткий энциклопедический словарь / Под ред. Жукова Б.П., М., Янус, 1999, 595 с.
2. Сидоров О.И., Милёхин Ю.М., Матвеев А.А., Поисова Т.П., Поторокина Н.В. Пластификаторостойкий крепящий состав на основе олигодиенуретанэпоксидного каучука для скрепления высоконаполненной полимерной композиции с жесткой многослойной подложкой // Клеи. Герметики. Технологии. 2013. №3. С. 18-24.

Разработка реакционноспособной акриловой композиции двойного типа радикального отверждения

*О. А. Синеокова, Н. В. Заитова, М. П. Бадрызлова, Д. А. Аронович
(niip@kis.ru)*

ФГУП «НИИ полимеров», г. Дзержинск

Цель работы состояла в создании новой акриловой композиции с двойной системой отверждения. Отличительной особенностью её является способность полимеризоваться при комнатной температуре как в отсутствие, так и в присутствии кислорода воздуха с образованием полимерного материала, выполняющего функции клея и герметика. Отверждение композиции в узких зазорах, порах металлических изделий протекает по анаэробному механизму, а на поверхности – под действием облучения ультрафиолетовым светом.

Разрабатываемый состав должен обладать небольшой вязкостью для легкого затекания в узкие зазоры, иметь низкую прочность для обеспечения легкой разборности соединений и высокие скорости фотоотверждения с формированием нелипкого покрытия, обеспечивающего контроль нанесения.

В качестве полимеризационной основы были изучены следующие полифункциональные мономеры: диметакрилат триэтиленгликоля, триакрилаттриметилпропана, 1,6-гександиолакрилат, тетраакрилат пентаэритрита, триэтокситриметилпропантриакрилат и другие. С целью достижения требуемой вязкости были синтезированы реакционноспособные загустители – олигоуретандиакрилаты ОУА-4000Т и ОУА-6000Т на основе полиоксипропиленгликоля с молекулярной массой 2000, 2,4-толуилنديизоцианата и моноакрилового эфира пропиленгликоля.

Мономеры 2-этилгексилакрилат (2-ЭГА) и метоксидиэтиленгликоль-метакрилат (МДЭМ) были использованы для внутренней пластификации образующегося полимера. Синтезированный биуретандиакрилат (АПГТ) – продукт взаимодействия 1 моля 2,4-толуилنديизоцианата с 2 молями 2-гидроксипропилакрилата применялся в качестве сшивателя.

Инициирование анаэробного отверждения обеспечивалось системой гидроперекись кумила – диметил-п-толуидин – о-бензосульфимид, а фотополимеризация – фотоинициаторами I типа по Норришу.

С целью увеличения жизнеспособности разрабатываемой композиции в её состав вводили ингибиторы радикальной полимеризации – β -нафтохинон, 2,2,6,6-тетраметил-4-оксопиперидин-1-оксил, комплексообразователи – динатриевую соль диаминотетрауксусной кислоты, щавелевую кислоту, а также различные красители и модифицирующие добавки.

На модельной композиции, содержащей АПГТ, МДЭМ и ОУА-4000, методом фото-ДСК была исследована скорость фотополимеризации на воздухе при использовании различных фотоинициаторов: Irgacure 184, Irgacure 819, Irgacure 651, Additol TPO (рис.1, А). На рис.1, Б представлены результаты исследований модельной композиции с различными концентрациями фотоинициаторов. Полученные результаты показали, что наиболее эффективными фотоинициаторами являются фосфиноксиды, а также их смеси с другими фотоинициаторами.

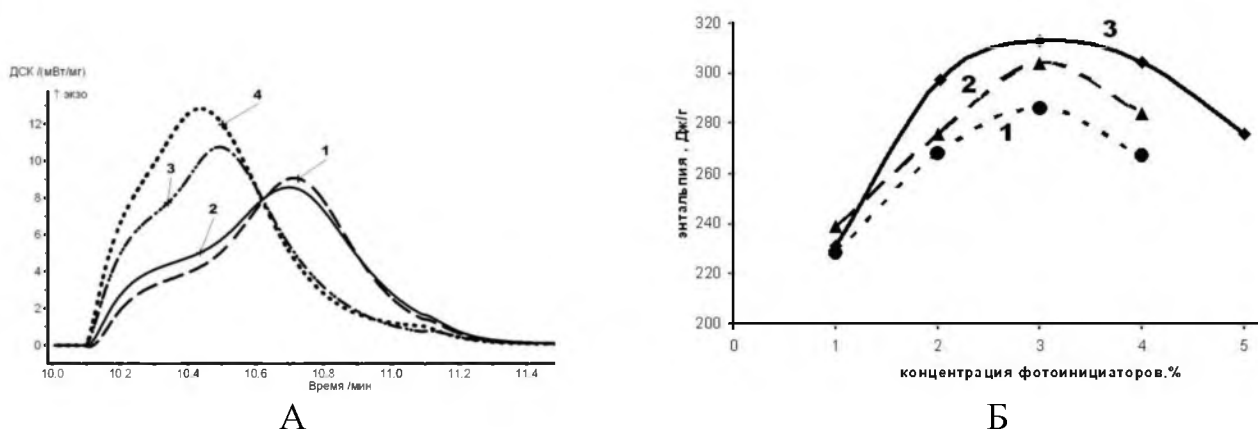


Рис.1 . Влияние различных фотоинициаторов и их концентраций на отверждение композиций

1 – Irgacure – 184; 2 – Irgacure – 651; 3 – Additol TPO; 4 – Irgacure – 819

Время отверждения композиции с использованием смеси фотоинициаторов Irgacure – 819 и Irgacure – 184 на поверхности образцов из конструкционной стали при УФ-облучении интенсивностью 100-115 мВт/см² составляет не более 30 секунд с образованием нелипкого покрытия.

Для определения работоспособности герметика измеряли прочностные свойства полученных композиций после прогрева при +80°C в течение 48 часов и 120 часов. Результаты показали, что предел прочности на сдвиг при трении на образцах из конструкционной стали после термостарения не превышает 5 МПа, что обеспечивает легкую разборность соединений при комнатной температуре.

Таким образом, нами были разработаны новые составы низкопрочного герметика с двойной системой отверждения, обладающие высокой скоростью полимеризации в анаэробных условиях, а также при фотополимеризации на воздухе.

Акриловый адгезив термоотверждения для металлических субстратов

***О. А. Синеокова, З. С. Хамидулова, Г. Н. Червякова,
Л. Н. Белодед, О. Г. Жданова (nip@kis.ru)
ФГУП «НИИ полимеров», г. Дзержинск***

В современной технике широко применяются сплавы алюминия в виде литья, штампованных изделий из листового проката и существует потребность в прочном соединении данных материалов даже без их предварительной обработки (обезжиривание, травление, нанесение праймера).

Нами разработан акриловый реакционноспособный клей термического отверждения для прочного соединения металлов, в том числе алюминиевых субстратов, обладающий высокими прочностными характеристиками на сдвиг и отслаивание при комнатной и повышенной температурах.

Разрабатываемый клей содержит следующие основные компоненты: реакционноспособный мономер, полимерный загуститель, инициатор, ингибитор. Были испытаны мономеры из широкого класса выпускаемых в промышленности акрилатов и метакрилатов, имеющие высокие температуры кипения, низкие летучести паров и содержащие адгезионноспособные группы (глицидилметакрилат, тетрагидрофурфурилакрилат, гидроксипропилметакрилат, гидроксиэтилметакрилат). В качестве полимерного загустителя для повышения эластичности клеевого шва и прочности при отслаивании были изучены: сополимер бутилакрилата, акрилонитрила и метакриловой кислоты; сополимер бутилметакрилата и метакриловой кислоты; полиэфирполиуретаны различной молекулярной массы. Для обеспечения жизнеспособности клея в его состав вводили ингибиторы полимеризации – п-метоксифенол, гидрохинон. В качестве инициаторов испытывались 2,2'-азо-бисизобутиронитрил, третбутилпербензоат, гидроперекись изопропилбензола.

Был подобран оптимальный температурный режим отверждения клея. Для обеспечения высоких прочностных характеристик при отслаивании на алюминиевых субстратах при температуре 180°C в горячем виде в композицию вводились в небольших количествах форполимер диаллилизифталата и фениленбисмалеимид, причем при их совместном использовании был выявлен синергический эффект значительного увеличения прочности при отслаивании.

С целью достижения когезионного типа разрушения клеевого шва толщиной до 0,25 мм, наряду с модифицирующими добавками, вводились минеральные наполнители – портландцемент или пудра оксида кремния с размером частиц от 10 до 500 нм, которые вносили дополнительный упрочняющий эффект.

Таким образом, нами был разработан акриловый реакционно-способный адгезив термического отверждения, обеспечивающий высокие прочностные характеристики на алюминиевых субстратах: прочность при сдвиге – 15÷20 МПа при 20°C и 7÷9 МПа при 180°C, прочность при отслаивании – 200÷250 Н/25мм при 20°C и 60÷80 Н/25мм при 180°C.

Влияние минеральных наполнителей, с различной геометрической формой частиц, в водно-дисперсионных акриловых защитных покрытиях и герметиках на адгезионные свойства к бетонным и металлическим поверхностям

В. Ф. Строганов, М. О. Амельченко (svf08@mail.ru)

***Казанский государственный
архитектурно-строительный университет***

В связи с развитием экологического кризиса постоянно ужесточаются требования не только к различным отраслям промышленности, но и к выпускаемым полимерным изделиям и материалам, поскольку даже вновь разрабатываемые защитные материалы не всегда являются экологически безопасными для человека и окружающей среды. Таким образом, создание экологически чистых полимерных защитных композиционных материалов, устойчивых к воздействию внешних факторов является одним из приоритетных направлений для исследователей.

Известно, что наиболее распространенным и доступным способом решения данной проблемы является применение наполненных акриловых композиций на водной основе.

Отечественные производители в качестве основных компонентов традиционно используют мел и микрокальцит. Однако, данные минералы могут вступать в реакцию при воздействии на них кислых сред. Кроме того, их частицы сферической формы не обеспечивают в полной мере требования по равномерному и плотному распределению частиц в полимерной матрице при формировании покрытий.

Вышеперечисленные причины стимулируют исследования в области изучения влияния природных наполнителей с различной природой и формой частиц на физико-механические и эксплуатационные свойства покрытий с повышенными защитными свойствами для защиты бетонных и металлических поверхностей.

Анализ литературных данных [1,2], а также проведенные ранее исследования [3,4], определили в качестве наполнителей - каолин и волластонит.

При получении защитных покрытий (ЗПК) установлено что, при применении в композиции каолина происходит уменьшение расхода материала на единицу поверхности (укрывистость) по ГОСТ 8784-74 и при этом снижается значение показателя адгезии: 2-3 балла.

Также проводилось испытание покрытий непосредственно на металлической подложке, заключающееся в выдержке их в эксикаторе при постоянной влажности (95 %). Образцы экспонировались во влажной среде в течении месяца, затем изымались и определялась адгезия (таблица).

С целью увеличения показателей производилась модификация каолина ультразвуковой обработкой, которая способствовала увеличению адгезии до 1 балла, без изменения значения укрывистости, результаты испытаний представлены в таблице.

Использование в качестве наполнителя волластонита, увеличило значение укрывистости, а адгезия покрытий к металлическому основанию была равной 1 баллу. Образцы, защищенные ПК с содержанием волластонита, экспонируемые во влажной среде изменили значение адгезии до двух баллов.

Таблица

Вариант наполнения	Значение адгезии, балл		Укрывистость, г/м
	до эксп.	после эксп.	
Каолин	2	3	105
УЗ каолин	1	2	80
Волластонит	1	2	120

Проведенные исследования позволяют сделать вывод о том, что на защитные свойства полимерных наполненных покрытий влияет, как природа самого наполнителя, так и модификация его различными способами.

Литература

1. И.Д. Кулешова, Д.А. Тарасов, Г.Л. Чеботарь Наполнители в прогрессивном ассортименте ЛКМ // Лакокрасочные матер. и их применение. – 2008. - №1-2. - С. 37-48
2. Полуэктова Е.А. Волластонит – уникальный наполнитель ЛКМ // Лакокрасочные матер. и их применение. – 2012. - №6. - С. 24-26
3. Коробщикова Т.С. Повышение прочностных характеристик полимерных композиционных материалов модификацией волластонитом // Автореф. канд. дисс. на соиск. канд. техн. наук. – Барнаул, 2012. – 16 с.
4. В.Ф. Строганов, И.В. Безчвертная, М.О. Амельченко Исследование и разработка защитных и гидроизоляционных водно-дисперсионных полимерных покрытий // Изв. КГАСУ – 2012. - №2 (20). - С. 200-206

Биостойкость эпоксидных адгезионных защитных покрытий бетонных поверхностей

В. Ф. Строганов, Д. А. Куколева (svf08@mail.ru)

***Казанский государственный
архитектурно-строительный университет***

Проблема коррозии строительных материалов – одна из основных проблем современной строительной отрасли, так как она приводит к повреждениям зданий и сооружений различной степени. Одним из основных материалов, применяемых при строительстве в

настоящее время, являются бетон и железобетон. Их используют, как для строительства жилых, промышленных зданий и сооружений, так и для возведения инженерных сооружений специального назначения: коллекторов, тоннелей, переходов, конструкций метрополитена. Следует отметить, что большинство из перечисленных объектов эксплуатируются под землей или в водных средах. В этой связи, более 50 % коррозии перечисленных объектов вызвано, в том числе и биологическими факторами, которые часто усугубляются воздействием грунтовых вод или утечками из канализационных коллекторов. Это обуславливает актуальность проблемы защиты бетонных поверхностей от воздействия агрессивных, в том числе биологически активных сред.

Одним из наиболее эффективных методов защиты бетонов от коррозии является покрытие защитными составами. Наиболее привлекательным, на наш взгляд, способом защиты является пропитка связующими на основе эпоксидных смол, т.к. при применении покрытий такого рода повышается не только прочность бетона, но и долговечность, происходит упрочнение поверхности: увеличивается твердость, ударная вязкость, износостойкость, стойкость к агрессивным средам, резко снижается капиллярное водопоглощение. Кроме того, покрытия на основе эпоксидных полимеров обладают хорошей адгезией к бетонной поверхности, что является немаловажным фактором при защите от коррозии.

Для оценки влияния модельной среды на защищенные образцы мелкозернистого бетона (цементно-песчаного раствора ЦПР) исследуемые образцы покрывались различными эпоксидными композициями на основе ЭД-20.

С целью обеспечения технологичности нанесения покрытия в состав вводили активный разбавитель – алифатическую эпоксидную смолу на основе диэтиленгликоля (ДЭГ-1) и растворитель – ацетон. Для отверждения композиций применены аминные отвердители, не требующие подвода тепла (с режимом отверждения $22 \pm 2^{\circ}\text{C}$): диэтилентриамин (ДЭТА), полиэтиленполиамин (ПЭПА) и продукт взаимодействия фенола, формальдегида с этиленовыми аминами (УП-583Д), а также отвердители горячего отверждения: триэтанол-аминотитанат (ТЭАТ), комплекс трёхфтористого бора с азотсодержащими веществами (УП-605/1р, УП-605/5р).

Для изучения эффективности применения двухслойных покрытий образцы ЦПР покрывались следующими составами: 1-ый слой представлял собой композицию на основе ЭД-20 с добавлением алифатической смолы ДЭГ-1 и ацетона, 2-ой слой – композицию на основе ЭД-20. На данном этапе исследования для отверждения защитных композиций 1-ого и 2-ого слоя использовался один и тот же отвердитель.

Исследуемые образцы подвергались испытаниям на влагонасыщение и биостойкость. Биостойкость исследуемых материалов определялась по разработанной и описанной методике [1]: образцы экспонируют в среде, моделирующей воздействие продуктов метаболизма микроорганизмов, представляющей собой смесь карбоновых кислот в течение 28 суток с постоянным контролем рН среды. Параллельно аналогичные образцы выдерживались в воде в течение такого же периода времени. По окончании экспозиции образцы извлекали и подвергали испытаниям на прочностные характеристики, после чего определяли коэффициент химической стойкости [2], по которому судили об устойчивости материалов к воздействию микроорганизмов.

Данные исследований позволили установить, что наиболее устойчивыми к воздействию влаги и биологически-активных сред являются образцы, покрытые двухслойными составами. Это, очевидно, объясняется тем, что к «пропитанной» поверхности адгезия защитного полимерного состава выше, чем не к подготовленной бетонной поверхности.

Таким образом, проведенные исследования показали эффективность применения адгезионных защитных покрытий на основе эпоксиполимеров для повышения биостойкости бетонных конструкций.

Литература

1. Строганов В.Ф., Д.А. Куколева. Методика испытаний минеральных строительных материалов на биостойкость // Изв. КазГАСУ. - №3 – Казань. 2011 – С. 150-156.
2. Куколева Д.А. Оценка биостойкости цементных растворов и эпоксидных полимеров в модельных средах // Автореф. канд. дисс. на соиск. степени канд. техн. наук. – Казань, 2012. – 21 с.

Усиление адгезионных свойств эластомерных клеевых композиций

Н. А. Третьякова, С. Я. Ходакова (*n.a.tretyakova@mail.ru*)

ФГУП «НПП «Прогресс», г. Омск,

Л.Р. Люсова, МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва

В формировании прочного адгезионного соединения большое значение имеют промоторы адгезии, роль которых заключается в структурировании клеевой пленки, повышении ее прочности и образовании межфазных связей на границе «адгезив – резина». Наибольший эффект усиления адгезионной прочности дают промоторы адгезии в количестве 0,1 - 5,0 мас.ч. на 100,0 мас.ч. клея, которые приводят к образованию энергетически прочных связей химической природы.

Эффективными промоторами адгезии для клеев на основе полярных каучуков являются нитрозосоединения, изоцианаты, азот-гидроксилсодержащие соединения, которые могут участвовать в процессе вулканизации клеевых пленок, увеличивать их прочностные характеристики, а также совулканизовывать поверхности адгезива и субстрата. Из-за высокой токсичности изоцианатов в настоящее время чаще используются блокированные полиизоцианаты (БП).

Отмечено что, период блокирования - деблокирования полиизоцианата ϵ -капролактамом соответствует размеру плато на экзотермической кривой ДТА и ограничивается температурами 145 и 155°C. Блокированный полиизоцианат испытывали в составе клеевых композиций на основе полихлоропрена. Для получения сравнительных данных в составе опытных клеев были исследованы известные промоторы адгезии: дифенил-мета-бисмалеимид (ДФБМ), комплекс резорцина и фенолформальдегидной смолы (ФФС), хелат меди. Указанные добавки вводились в количествах, рекомендованных их производителями.

Испытания модельных образцов по ГОСТ 6768-75 показали, что введение блокированного ϵ -капролактамом полиизоцианата в состав клея приводит к увеличению прочности связи между элементами резинокордных образцов на 40 % (таблица 1).

Наибольший эффект увеличения прочности связи между субстратами обеспечивает комбинация блокированного полиизоцианата с нитрозосоединениями (в данном случае с хиноловым эфиром марки

ЭХ-1). Значительного увеличения прочности связи в резинокордной системе можно достичь при использовании хинолового эфира как в составе клея, так и в резинах субстратов (таблица 2).

Хиноловый эфир является модификатором полифункционального действия. Одним из его основных достоинств является повышение термостойкости клеевых соединений (таблица 3). Положительный эффект ЭХ-1 связан с наличием в его составе фенильных и аминных групп, которые, проявляя свойства противометаллов, задерживают структурные изменения вулканизата, связанные с распадом вулканизационной сетки.

Таблица 1. Прочность связи в модельных образцах (кН/м)

Модификатор в клее	Субстраты			
	ГБНК + ПИ	БНК + ПИ	ГБНК + обрезиненный корд	БНК + обрезиненный корд
БП	13,0	9,5	15,8	12,2
ДФБМ	5,0	5,8	14,6	5,3
Комплекс резорцина и ФФС	6,7	5,7	15,2	4,0
БП + хелат меди	13,4	9,8	14,6	12,7
Хиноловый эфир	4,4	7,3	14,9	6,2
БП + хиноловый эфир	13,6	10,0	16,1	14,0
Модификатор РУ	8,8	9,5	14,3	5,8

Примечание: ГБНК – резина на основе гидрированного бутадиен-нитрильного каучука, БНК - резина на основе бутадиен-нитрильного каучука, ПИ-резина на основе полиизопрена, обрезиненный корд – арамидный корд, обрезиненный резиновой смесью на основе диеновых неполярных каучуков.

Таблица 2. Прочность связи в модельных образцах (кН/м)

Клей	Субстраты	
	резина + обрезиненный корд	резина + резина
Без ЭХ-1	5,4	8,8
С ЭХ-1	9,5	11,8

Примечание: в качестве субстратов использовалась резина на основе смеси полихлоропрена и БНК с 5,0 мас.ч. ЭХ-1.

Таблица 3. Прочность связи в модельных образцах в процессе термоокислительного старения при температуре 125°C (кН/м)

Клей	Исходные показатели	Время экспозиции, сутки		
		7	14	21
Без ЭХ-1	7,9	5,1	3,8	3,5
С ЭХ-1	9,2	5,2	4,7	4,6

Таким образом, применение комбинации блокированного ϵ -капролактамом полиизоцианата с хиноловым эфиром в клеях горячего отверждения на основе полихлоропрена позволяет получить высокопрочный термостойкий резинокордный композит.

О применении наноглины в эластомерных композициях

Н. А. Третьякова, С. Я. Ходакова (*n.a.tretyakova@mail.ru*)
ФГУП «НПП «Прогресс», г. Омск

Перспективным направлением в области разработки полимерных материалов является создание полимер-силикатных нанокомпозитов для различных отраслей народного хозяйства. Основным сырьём для получения слоистых силикатов за рубежом являются природные бентонитовые глины. Несмотря на наличие больших запасов природных месторождений бентонитовых глин в России, квалифицированное применение их для создания высококачественных слоистых силикатов в России отсутствует, а наноглины, материалы и изделия с их применением не выпускаются. За рубежом наноглины широко используются в автомобильной, электротехнической, резиновой и других отраслях промышленности.

Как показали результаты испытаний очищенной наноглины, полученной из природной монтмориллонитовой (ММТ) глины, модифицированной четвертичными аммониевыми соединениями [1], ее применение в эластомерных композициях (резинах и клеях) на основе полярных каучуков позволяет улучшить технические характеристики вулканизатов.

Целью настоящей работы являлось повышение адгезионной прочности резинокордного композита путем модификации наноглиной как клеевой композиции, так и резины покровного слоя резинокордного композита. Введение 5,0 мас.ч. наноглины в состав резины на основе смеси полихлоропрена и бутадиен-нитрильного каучука (БНК) привело к увеличению ее скорости вулканизации на 50%, к повышению уровня физико-механических показателей резин, в т.ч. условного напряжения при 300% удлинении и условной прочности при разрыве. Наблюдается также некоторое увеличение относительного удлинения, твёрдости и сопротивления раздиру резин. Увеличение скорости вулканизации, очевидно, связано с тем, что четвертичные аммониевые соли и оксиды металлов, используемые для обработки ММТ, участвуют в процессе вулканизации. При этом происходит существенное расслаивание слоистых силикатов и создание наибольшей межфазной поверхности и, как следствие, увеличение значений показателя сопротивления раздиру [2].

Использование наноглины в эластомерных материалах клеевого соединения позволяет практически в 2 раза увеличить адгезионную прочность резинокордной системы. Из резиновой смеси, содержащей наноглину, был изготовлен клей, а затем с их применением - модельные образцы по ГОСТ 6768-75 (таблица).

Таблица – Прочность связи в модельных образцах (кН/м)

Клей	Субстраты	
	резина + обрезиненный корд	резина + резина
Серийный	4,1	8,8
С 5,0 мас.ч. наноглины	9,5	11,8

Примечание: в качестве субстратов использовалась: резина на основе смеси полихлоропрена и БНК с 5,0 мас.ч. наноглины; обрезиненный корд – анидный корд, обрезиненный резиновой смесью на основе диеновых неполярных каучуков

Как видно из данных таблицы, применение модифицированной наноглины в резинах и в клеевых композициях на основе полярных каучуков позволяет значительно увеличить прочность связи в резинокордной системе и, в то же время, улучшить технические свойства резинокордного изделия в целом.

Литература

1. Ходакова С.Я., Альтцигер В.С., Покидько Б.В., Третьякова Н.А., Гайдученко Л.Н. Исследование модифицированной наноглины в составе эластомерных композиций // XVIII международная научно-практическая конференция «Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технологии»: тез. докл. конф., – М., 2012, – С. 202 - 203
2. Нурмухаметова А.Н., Зенитова Л.А. Органоглина как наполнитель для резин на основе СКЭПТ // Каучук и резина. – 2012. - № 1 - С.22 – 24

Получение и свойства воднодисперсионных акриловых чувствительных к давлению клеев, модифицированных монтмориллонитом

*И. С. Тюлькина, Е. С. Ключин (klyuzhin@nicp.ru), А. В. Иголкин,
О. Г. Жданова
ФГУП «НИИ полимеров» г. Дзержинск*

В настоящее время воднодисперсионные чувствительные к давлению клеи, благодаря экологической и пожарной безопасности, являются наиболее распространенными и востребованными продуктами на мировом рынке клеев чувствительных к давлению [1]. Химической основой их являются полиуретановые, бутадиенстирольные, акриловые и др. полимеры [2]. Существенную долю среди них составляют акриловые сополимеры на основе бутилакрилата или 2-этилгексилакрилата, имеющие температуру стеклования от – 20 до –40°С.

В связи с расширением областей применения воднодисперсионных чувствительных к давлению клеев, требования к ним постоянно возрастают и для достижения необходимых эксплуатационных свойств в состав клеевой композиции вводят различные модифицирующие добавки – пластификаторы, наполнители, агенты липкости и др. В настоящее время перспективным методом повышения эксплуатационных свойств клея является его модификация неорганическими наночастицами [3-4]. Типичными и наиболее широко используемыми наноразмерными наполнителями являются слоистые алюмосиликаты, такие как, монтмориллонит, гекторит, каолин и др. [5]. Сложность получения наполненных композиций обусловлена агрегативной

неустойчивостью суспензии, нежелательным увеличением вязкости и отсутствием равномерного распределения наночастиц в полимерной матрице.

Цель работы состояла в изучении влияния химического состава и концентрации монтмориллонита, а также способа его введения на физико-механические свойства клеевых композиций на основе водной дисперсии сополимера бутилакрилата с метакриловой кислотой (БА-МАК).

В качестве слоистых алюмосиликатов использовали очищенный природный немодифицированный монтмориллонит марки Метамон - 1Н1 и монтмориллонит модифицированный диалкилдиметиламмоний хлоридом марки Метамон-1О1. Слоистые алюмосиликаты вводили в состав клеевых композиций при механическом смешении их с дисперсией, которое осуществляли с помощью механической мешалки или обработкой ультразвуком, а также на стадии синтеза дисперсии сополимера БА-МАК.

Степень распределения частиц монтмориллонита в дисперсии оценивали по изменению кажущейся вязкости и размеру частиц композиции. Кажущуюся вязкость композиций определяли на ротационном вискозиметре Брукфильда марки DV-II LV, а размер частиц на лазерном анализаторе Zetatrac, ф. «Microtrac Ink», США.

Определены условия диспергирования монтмориллонита в мономерной смеси, а также в готовой дисперсии сополимера БА-МАК. Установлено, что на распределение монтмориллонита в смеси мономеров и в дисперсии влияет химический состав монтмориллонита, способ и продолжительность его диспергирования.

Исследовано влияние концентрации монтмориллонита и способа его введения на вязкость полученных клеевых композиций. Показано, что с увеличением концентрации монтмориллонита вязкость клеевых композиций возрастает. Также установлено, что введение монтмориллонита как на стадии синтеза дисперсии сополимера БА-МАК, так и на стадии механического смешения его с готовой дисперсией приводит к увеличению вязкости композиций, причём, вязкость в большей степени возрастает при полимеризационном способе введения нанонаполнителя, что, по-видимому, связано с более равномерным его распределением.

Изучено влияние химического состава и концентрации монтмориллонита на физико-механические свойства клеевых композиций. Показано, что с увеличением концентрации монтмориллонита проч-

ность при отслаивании и липкость клеев сначала возрастают, достигая максимального значения, а затем снижаются. Установлено, что монтмориллонит в исследуемых концентрациях не оказывает влияния на прочности при сдвиге.

Исследовано влияние химического состава и концентрации монтмориллонита на водопоглощение и термостойкость клеевых композиций. Показано, что зависимость этих показателей носит экстремальный характер.

Литература

1. M. Gower, R. Shanks. The effect of varied monomer composition on adhesive performance and peeling master curves for acrylic pressure-sensitive adhesives // J. Appl. Polym. Sci.-2001.-V. 93.-P. 2909-2917.
2. www.intechopen.com/pdfs/23742/InTech-Pressure_sensitive_adhesives_for_medical_applications.pdf
3. L. Wu, M. Wang, X. Zhang, D. Chen Organic montmorillonite modified polyacrylate nanocomposite by emulsion polymerization // Iranian Polym. J.-2009.-V. 18, №9, p. 703-712.
4. A. Bonnefond, M. Micusik, M. Paulis, J.R. Leisa, R. Teixeira, S. Bon Morphology and properties of waterborne adhesives made from hybrid polyacrylic/montmorillonite clay colloidal dispersions showing improved tack and shear resistance // Colloid. Polym. Sci.-2013.V.291. p.167-180.
5. S. Ray, M. Okamoto Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing // Prog. Polym. Sci.-2003.-V.28. p.1539-1641.

Влияние природы и содержания тиксотропных добавок на свойства герметиков на основе полиэфируретантиола

Ю. Н. Хакимуллин, А. И. Куркин, А. Р. Курбангалеева
(kurbangaleeva1987@mail.ru)

**Казанский национальный исследовательский
технологический университет**

Одним из эффективных способов защиты зданий и сооружений от воздействия окружающей среды является применение полимерных герметизирующих материалов. Среди отверждающихся герметиков устойчивым спросом пользуются герметики на основе полисульфид-

ных олигомеров (ПСО), жидких тиоколов и тиолсодержащих полиэфиров. На мировом рынке, учитывая весьма ограниченный выпуск жидкого тиокола по экологическим причинам и привлекательность отверждения по концевым SH-группам, выпускаются альтернативные жидкому тиоколу полиэфируретантиолы – олигомеры на основе полиоксипропиленгликолей с концевыми SH-группами, получаемые по безотходной технологии.

Одним из обязательных технологических требований, предъявляемых к герметикам, предназначенных для герметизации межпанельных стыков и определяющих возможность их использования является тиксотропность, т.е. способность герметиков не стекать с вертикальных поверхностей. Ранее проведенными исследованиями для герметиков на основе жидкого тиокола и тиолсодержащего полиэфира ТПМ-2 было установлено, что наиболее эффективными тиксотропными добавками являются кремнезёмы в комбинации с гидроксилсодержащими соединениями различной природы. Вместе с тем, было также установлено, что эффективность изученных добавок в значительной мере определяется природой ПСО. Так, для герметиков на основе ТПМ-2 полимера, имеющих в своем составе больше, чем у жидкого тиокола фрагментов, способных участвовать в образовании лабильной сетки водородных связей, требуется меньшее содержание тиксотропных добавок.

С учетом полученных закономерностей влияния тиксотропных добавок на свойства герметиков на основе жидкого тиокола и ТПМ-2 полимера разрабатывались герметики с регулируемой тиксотропностью на основе полиэфируретантиола. Было установлено, что герметики на основе полиэфируретантиола обладают более высокой вязкостью по сравнению с герметиками на основе ТПМ-2 полимера и обладают изначально определенной тиксотропностью, благодаря наличию в составе уретановых групп. Было изучено влияние кремнезёмов как отдельно, так и в сочетании с гидроксилсодержащими соединениями на скорость отверждения, вязкостные и физико-механические свойства герметиков.

Анализ полученных результатов показал, что наблюдаются такие же закономерности, как и в случае использования ТПМ-2 полимера. Однако для достижения необходимой тиксотропности требуется меньшее содержание кремнезёмов и гидроксилсодержащих соединений.

В результате разработаны герметики, обладающие регулируемой тиксотропностью, и в зависимости от своего состава они могут использоваться для герметизации стеклопакетов и межпанельных стыков.

Bis-GMA based monomer composition for dental adhesive materials production

*A. N. Khaskin¹, N. K. Kobyakova², E. P. Pashkina², B. S. Zalsman¹,
A. I. Valdman¹ (alex@bjmlabs.com)
BJM Laboratories Ltd., Israel¹, FSUE NII Polymerov, Russia²,*

Bis-GMA (bis-phenolglycidyl dimethacrylate) is a very common dental monomer, used in a wide variety of dental products. To lower the high viscosity of Bis-GMA and to obtain certain qualities, it is used in combination with urethane dimethacrylate, triethylene glycol dimethacrylate and others. Monomer composition defines the polymerization degree, adhesive properties, effects durability and it is also the decisive factor of color stability, which is especially important for aesthetic dentistry.

It should be noted that dental adhesives are applied not only in the therapeutic dentistry, but in other fields as well. They are used for attaching brackets and various orthodontic appliances in restorative dentistry and for securing the fixed prosthesis in orthopedics.

A comparative analysis was conducted between dental adhesive compositions, light and chemically cured on the basis of the monomer mixture of Bis-GMA and tri-ethylene glycol dimethacrylate, produced by different vendors. The research has shown that light-cured compositions are comparable in terms of thermal resistance, color fastness, chemical stability and adhesion characteristics.

Chemically cured compositions have been found identical, except for color fastness characteristic. Samples, produced on the basis of the monomer mixture of Bis-GMA and triethylene glycol dimethacrylate, by FSUE NII Polymerov, have shown the least discoloration.

Based on the conducted research, production technology was developed for adhesive dental materials, using mixture of Bis-GMA and triethylene glycol dimethacrylate, by FSUE NII Polymerov, compliant with international standard ISO 4049 and proven on the global market.

ДОКЛАДЫ ЗАОЧНЫХ УЧАСТНИКОВ

Новые коррозионно-пассивные материалы на основе винилсилоксановых каучуков

А. А. Арутюняни, Т. М. Чигорина (*tchigorina@mail.ru*)
*Северо-Осетинский государственный университет
им. К. Л. Хетагурова, г. Владикавказ*

В данной работе получены новые герметизирующие материалы на основе винилсилоксанового каучука. При отверждении композиций использовались катализаторы принципиально нового типа – комплексные соединения с редокс-лигандами, способные к легким обратимым одноэлектронным переходам - комплексные соединения палладия и родия бензонитрильного типа. Это металлоорганические соединения, в которых атом металла координационно связан с полимерным носителем, играющий роль макролиганда. Изучены электрохимические характеристики и скорость взаимодействия полученных комплексов с классическими гидроксимилирующими реагентами – гидридсодержащими силанами. Использование синтезированных комплексов в композициях, на основе винилсилоксановых каучуков дают легкие пики восстановления и вызывают меньшее выделение водорода при фрагментации катион-радикал – силан, в сравнении с использованием традиционных катализаторов (систем на основе платины – катализаторы Спайера). Роль катализатора сводится к окислению гидросодержащего силана до соответствующего катион-радикала. Преимуществом синтезированных катализаторов является возможность многократного использования, отсутствия самопроизвольного разогрева смеси и скачка температуры.

Впервые показано, что роль катализатора сводится к генерированию катион-радикала силана, дальнейшая фрагментация которого ведет к выбросу атомарного водорода и образованию силикон-иона. Реакция гидросилилирования протекает по цепному разветвленному механизму, платиновый анод – инициатор цепи.

На основе реакции гидросилилирования (полиприсоединения), используя синтезированные высокоактивные катализаторы (семихинолят родия, ацетилацетонат-родийкарбонил) получены коррозионно-пассивные материалы с высокой скоростью вулканизации, с высокой

жизнеспособностью, с низкой температурой отверждения (90° - 60°C). Физико-механические и электрические характеристики разработанных композиций следующие: условная прочность – 1,5-5,0 МПа; относительное удлинение – 100-150%; модуль упругости – 1,7-2,2 МПа; тангенс угла диэлектрических потерь при частоте 10^6 Гц – $5 \cdot 10^{-4}$ - $3 \cdot 10^{-3}$.

Установленные корреляционные зависимости между электрохимическими данными и результатами отверждения каучуков позволят предложить научные основы поиска новых высокоэффективных, селективных и достаточно доступных катализаторов реакции полиприсоединения, и в конечном результате – получение новых герметизирующих материалов с высокими физико-механическими свойствами для изделий электронной техники.

Структура и свойства клеевых материалов, применяемых для клееклепанной технологии сборки

*Н. И. Баурова (nbaurova@mail.ru), А. К. Аноприенко
Московский автомобильно-дорожный государственный
технический университет (МАДИ)*

В настоящее время в конструкциях машин и оборудования заклёпочные соединения всё чаще вытесняются клеезаклёпочными. Клеезаклепочные соединения образуются в результате совмещения в единый технологический процесс операции склеивания и клепки. По своим деформационно-прочностным свойствам клеезаклепочные соединения существенно превосходят аналогичные клепанные и клеевые соединения. Клеезаклепочные соединения обладают более высокой прочностью при статических и вибрационных нагрузках, являются более герметичными и лёгкими чем аналогичные клепанные соединения. В клеезаклепочных соединениях клей одновременно защищает внутренние поверхности сопрягаемых деталей от коррозии и делает соединение герметичным. Так же клеевой шов соединения воспринимает на себя значительную часть напряжений, в результате чего увеличивается срок службы соединения и снижается деформация материала. Также клеезаклепочные соединения обладают более высокой прочностью на сдвиг (на 15-35%), равномерный (на 20%) и неравномерный отрыв (на 25-40%), чем аналогичные клеевые соединения.

В настоящей работе проведен сравнительный анализ свойств двух клеевых материалов используемых при клееклепанной технологии сборки: отечественного клея холодного отверждения марки К-300 и импортных клеевых материалов марок K5b и Betamate 2096. Исследована микроструктура поверхностей разрушения клеевых материалов с помощью растрового электронного микроскопа, которая позволила оценить механизм разрушения. Методами электронной микроскопии также определен фазовый состав отвержденного импортного клеевого материала, установлены размеры и форма наполнителя, который обеспечивает клеевому соединению высокую долговечность за счет эффекта самозалечивания образующихся микротрещин. Проведена оценка ресурса клееклепанных соединений по сравнению с клеевыми. Проведены механические испытания клееклепанных соединений на растяжение и стандартные испытания клеев на сдвиг и отрыв.

Разработаны технологические режимы клепки по двум технологиям: клепка по неотвержденному слою клея и клепка по отвержденному слою клея. Рассмотрены преимущества и недостатки разработанных технологий. Для каждого из разработанных технологических режимов выбраны оптимальные типы заклепок.

Применение полимерных материалов при ремонте теплонагруженных элементов дорожных машин

*Н. И. Баурова (nbaurova@mail.ru), А. Ю. Сергеев
Московский автомобильно-дорожный государственный
технический университет (МАДИ)*

Полимерные материалы, в том числе и клеи, имеют существенно меньшую теплостойкость, чем металлы. Проблема повышения теплопроводности полимерных материалов используемых для производства и ремонта машин является весьма актуальной, поскольку восстановленный с помощью традиционного полимера (без использования специальных наполнителей) участок является изолятором и аккумулирует тепло. В этом случае при эксплуатации техники может происходить постепенный разогрев, который в итоге приводит к повреждению отремонтированной конструкции.

В данной работе исследуются свойства наполненных полимеров, предназначенных для ремонта теплонагруженных элементов машин.

В качестве теплопроводных дисперсных наполнителей в работе использовались: порошок железа, технический углерод, графит, шунгит. Поскольку хорошими теплопроводными свойствами обладает углеродное волокно, в работе в качестве армирующего наполнителя использовались углеродные ленты и ткани.

Исследовалось влияние количества вводимого дисперсного наполнителя на величину коэффициента линейного термического расширения и механическую прочность клеевого соединения. Большое внимание в работе было уделено структурным исследованиям, которые проводили с помощью растрового электронного микроскопа, обеспечивающего разрешение до 50 нм. Методами структурного анализа исследовалась структура самих наполнителей, определялись форма и размеры их частиц, а также с помощью программы Image ScopeColor оценивалась их дисперсность. В работе использовались два метода введения дисперсных наполнителей в смолу (механическая и ультразвуковая мешалки), варьировались режимы перемешивания и определены оптимальные технологические режимы. В качестве критерия оптимальности использовалась прочность клеевых соединений при сдвиге.

Исследовалось влияние структуры углеродных волокон (графитизированных и карбонизированных), определены их теплофизические характеристики. Разработаны технологии заделки крупных повреждений с использованием углеродных лент.

Используемые составы клеевых материалов холодного отверждения позволяют не только восстанавливать участки деталей, в том числе и поврежденные сварные швы, но и защищают их от коррозии.

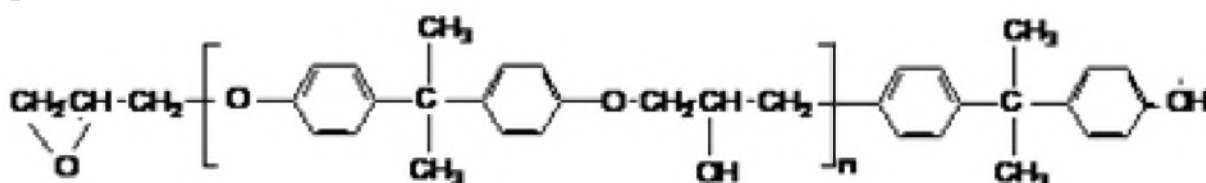
Клеи-расплавы на основе полигидроксиэфира марки Диапласт

В. С. Безгин, Т. И. Григоренко, Ю. С. Кочергин (merlinvit@rambler.ru)

Донецкий национальный университет экономики и торговли имени Михаила Туган-Барановского, Украинский государственный научно-исследовательский институт пластмасс, г. Донецк

В последнее время в качестве клеев всё шире применяют термопластичные материалы, которые наносятся в виде расплавов, а

затем при охлаждении переходят в твердое состояние, обеспечивая прочность соединения. Преимуществами клеев-расплавов являются экономичность, высокая скорость склеивания, технологичность и возможность автоматизации процессов. Кроме того, они обычно нетоксичны, стойки к действию огня, сохраняют стабильность свойств при длительном хранении. Большинство клеев-расплавов используется для быстрого соединения бумажных, полимерных, текстильных, керамических и других материалов, в том числе при работе в диапазоне низких температур. В настоящее время наиболее распространены клеи-расплавы на основе этиленвинилацетата и полиолефинов. Следует отметить, что прочность соединения металлов такими клеями обычно невелика, что не позволяет использовать их в качестве конструкционных адгезивов. Поэтому актуальной задачей является разработка новых клеев-расплавов с повышенной адгезией к металлическим субстратам. В этом плане большой интерес представляют полигидроксиэфиры (ПГЭ) на основе дифенилолпропана:



Наличие в структуре молекулы такого ПГЭ эпоксидных групп позволяет рассчитывать на высокую адгезию к различным субстратам, а довольно большое содержание ароматических колец – на хорошую теплостойкость и сопротивление развитию деформации ползучести под действием приложенной нагрузки.

В связи с изложенным, целью работы явилась разработка составов клеев-расплавов с улучшенными потребительскими свойствами на основе ПГЭ.

В качестве ПГЭ был использован продукт Диапласт марки А (ТУ 6-05-241-457-85) с динамической вязкостью 0,5 Па·с (0,2 г Диапласта на 100 мл диметилформамида). В качестве модифицирующих добавок были выбраны олигоэфир УП-554, представляющий собой олигодиетилэтиленгликольсебацинат, и эпоксидная смола УП-563 – продукт взаимодействия олигоэфира УП-554 с эпоксидиановой смолой ЭД-20. Смешение компонентов проводили при температурах 220-250°C.

Как видно из рис. 1, концентрационная зависимость адгезионной прочности при отрыве ($\sigma_{отр}$) для смесей ПГЭ с модификаторами имеет экстремальный характер.

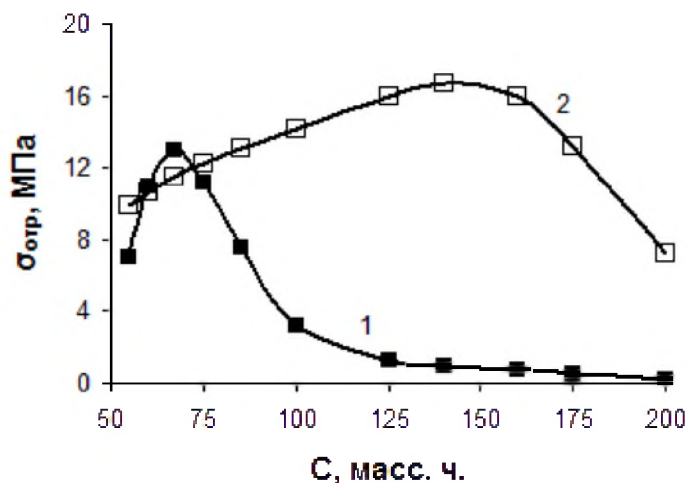


Рис. 1. Зависимость адгезионной прочности от содержания в Диапласте олигоэфира УП-554 (1) и смолы УП-563 (2). Склеиваемый материал - сталь Ст.3

При этом для смеси, содержащей УП-554, $\sigma_{отр}$ быстро растет с увеличением содержания модификатора (C), достигая максимального значения 13 МПа при C=67 масс. ч., а затем также быстро убывает. В случае смолы УП-563 рост $\sigma_{отр}$ происходит в более широком интервале концентраций (от 55 до 167 масс. ч. на 100 масс. ч. Диапласта), достигая максимальной величины 16 МПа, после чего адгезионная прочность очень быстро снижается.

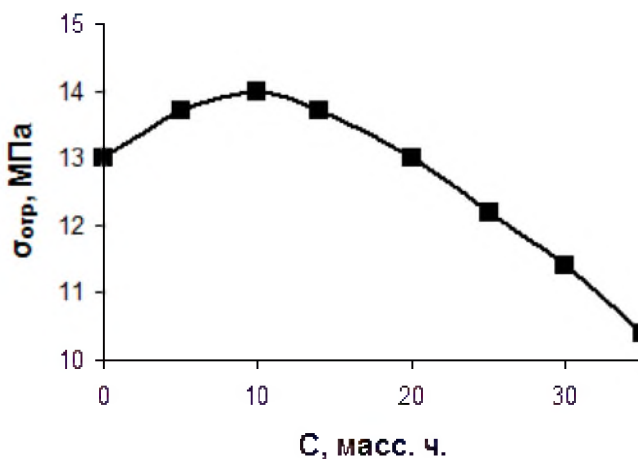


Рис. 2. Зависимость адгезионной прочности от содержания канифоли в смеси 100 масс. ч. Диапласта с 67 масс. ч. олигоэфира УП-554

Показано также, что небольшому повышению (на 5 – 10%) адгезионной прочности способствует наполнение клеевой композиции карбонатом кальция и введение в нее канифоли (рис. 2).

Исследование стабильности кислотных катализаторов в процессе дегидратации глицерина в акролеин

*А. С. Белоусов, А. Е. Рогожин, А. Л. Есипович (margyn@yandex.ru)
Нижегородский государственный технический университет
им. Р. Е. Алексеева*

Акриловые клеи на основе акриловой кислоты и эфиров акриловой кислоты обеспечивают высокую прочность клеевых соединений и характеризуются более высокой скоростью отверждения по сравнению с эпоксидными и полиуретановыми клеями, что обеспечило их широкое распространение.

В настоящее время в промышленности акриловую кислоту получают окислением пропилена по двухстадийной технологии с образованием акролеина в качестве промежуточного продукта. Однако, в последние годы в условиях высокой стоимости минеральных ресурсов и ужесточения требований к экологичности химических производств стало активно развиваться направление использования возобновляемого растительного сырья для получения акриловой кислоты. По мнению экспертов существенную конкуренцию традиционной технологии может составить технология получения акролеина и акриловой кислоты дегидратацией биоглицерина – побочного продукта производства биодизельного топлива.

Процесс дегидратации глицерина проводят в жидкой или газовой фазе в присутствии катализаторов кислотного типа. В качестве катализаторов предлагаются гетерополикислоты, анионмодифицированные оксидные катализаторы, алюмосиликаты и цеолиты. Однако, предлагаемые катализаторы не обеспечивают высокого выхода акролеина и быстро дезактивируются.

В данной работе исследовано влияние кислотных свойств и структуры катализаторов на основе цеолитов и оксида алюминия на их дезактивацию и селективность в процессе дегидратации глицерина.

В результате отложения продуктов осмоления происходит дезактивация кислотных центров и блокирование поверхности катализатора. Поэтому при проведении процесса дегидратации глицерина в присутствии цеолитов в ходе экспериментов уже на первых часах наблюдается резкое снижение конверсии глицерина. Показано, что с увеличением концентрации кислых центров в ряду

γ -Al₂O₃<NH<H-ЦВМ<H-Бета<HУ стабильность катализаторов в процессе дегидратации глицерина уменьшается.

Среди испытанных катализаторов наибольшую стабильность и селективность показал катализатор γ -Al₂O₃. Развитая система мезопор и относительно низкая кислотность обеспечивают его высокую селективность и стабильность в процессе дегидратации глицерина. Через 10 часов проведения процесса при использовании в качестве катализатора γ -Al₂O₃ конверсия глицерина составила ~100 % при селективности образования акролеина 74,3 %.

Перспективы использования клеев на основе глицерина для деревообрабатывающей промышленности

*А. С. Белоусов, А. Е. Rogozhin, О. А. Казанцев, А. Л. Есинович
(margyn@yandex.ru)*

*Нижегородский государственный технический университет
им. Р. Е. Алексеева*

Глицерин в последние годы рассматривается как один из перспективных видов сырья для получения самых разных химических продуктов. Это связано с резким ростом объемов производства биодизеля, которое в странах Евросоюза выросло за 15 лет в 50 раз и достигло 9 млн. т/год [1], а в США – 3,2 млн. т/год [2]. Глицерин образуется в качестве сопутствующего продукта при производстве биодизеля. По оценкам экспертов [3], суммарный выпуск глицерина в 2010 г. составил 1,8-1,9 млн. тонн, объем данного сегмента к 2017 г. будет составлять около 2,4 млн. тонн. В результате на мировом рынке образовался значительный избыток глицерина, что привело к существенному снижению его стоимости. Если в 1996 г. глицерин в США стоил около 2200 USD/т, то в настоящее время цена на дистиллированный глицерин составляет 750 USD/т, а на неочищенный – 150-200 USD/т [4].

Значительное повышение объемов выпуска и снижение стоимости глицерина заставили по-новому взглянуть на перспективы его более широкого применения.

В последние 20 лет большое внимание уделяется строительным материалам на основе древесно-полимерных композиций (ДПК). Мировой рынок ДПК быстро приближается к 2 млрд. USD и, в

среднем, рост рынка составляет 20% в год. В США и Канаде основной сферой потребления ДПК (около 65%) является производство напольных покрытий и настилов – декинга. Однако в последнее время увеличивается доля строительных элементов (окна, подоконники и др.), сайдингов и кровли. В Европе ДПК используются в автомобильной промышленности (внутренние панели), в производстве мебели, окон и дверей. Материалы на основе ДПК характеризуются относительно низкой стоимостью, легко подвергаются вторичной переработке. По сравнению с натуральными материалами, ДПК более устойчивы к влиянию атмосферных факторов, не подвержены поражению грибком и насекомыми, характеризуются высокой эластичностью и прочностью. Однако, в качестве связующих для производства древесно-полимерных композитов в настоящее время используются полимеры на основе нефтехимического сырья – полиолефины, поливинилхлорид, эпоксидные и фенол-формальдегидные смолы.

Альтернативой традиционным полимерам могут стать биополимеры на основе глицерина, их использование позволит существенно снизить стоимость и повысить экологичность ДПК. В качестве связующих для композиционных материалов предлагаются эпоксидные смолы [5,6], разветвленные полиуретаны [7,8], карбамид-формальдегидные и карбамид-меламинные смолы [9], производимые на основе глицерина. Получаемые материалы характеризуются высокой прочностью и гибкостью, обладают высокой водостойкостью, химической и термической стабильностью.

Литература

1. Интернет ресурс: <http://ebb-eu.org>.
2. Интернет ресурс: <http://www.eia.gov>. U.S. Department of Energy. Monthly Biodiesel Production Report. April 2013.
3. Интернет ресурс: <http://www.chemmarket.info/ru/>. Производство и рынок глицерина в мире и СНГ // Евразийский химический рынок. №1(88). 2012 г.
4. Интернет ресурс: <http://www.icispricing.com>.
5. Barua, Shaswat; Dutta, Ganesh; Karak, Niranjana. Glycerol based tough hyperbranched epoxy: Synthesis, statistical optimization and property evaluation // Chem. Eng. Sci. - 2013. - Vol. 95. - P. 138–147.
6. Shibata, Mitsuhiro; Teramoto, Naozumi; Takada, Yoshiro; Yoshihara, Satoru. Preparation and properties of biocomposites composed of glycerol-

based epoxy resins, tannic acid, and wood flour // J. Appl. Polym. Sci. - 2010. - Vol. 118. - P. 2998–3004.

7. Jena, Kishore K.; Chattopadhyay, D.K.; Raju, K.V.S.N. Synthesis and characterization of hyperbranched polyurethane–urea coatings // European Polymer Journal. - 2007. - Vol. 43. - P. 1825–1837.

8. Mamiński, Mariusz Ł.; Parzuchowski, Paweł G.; Trojanowska, Aleksandra; Dziewulski, Szymon. Fast-curing polyurethane adhesives derived from environmentally friendly hyperbranched polyglycerols – The effect of macromonomer structure // Biomass and bioenergy. - 2011. - Vol. 35. - P. 4461-4468.

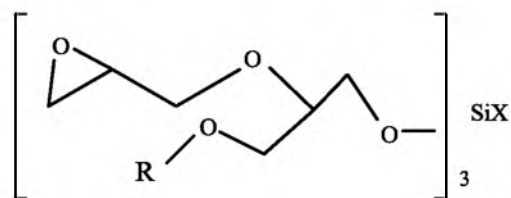
9. Mamiński, Mariusz Ł.; Czarzasta, Małgorzata; Parzuchowski, Paweł. Wood adhesives derived from hyperbranched polyglycerol cross-linked with examethoxymethyl melamines // Int. J. Adhes. and Adhes. - 2011. - Vol. 31. - P. 704–707.

Получение термостойких и адгезионных композиционных материалов на основе кремнийорганических оксидов

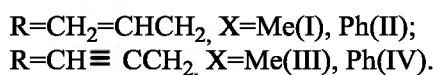
***М. Г. Велиев (mveliyev@mail.ru), М. И. Шатинова,
А. И. Ибрагимова, Э. Ш. Мамедов, О. В. Аскеров
Институт полимерных материалов НАН Азербайджана,
г. Сумгайыт***

Высокая термостойкость и хорошие диэлектрические свойства обеспечили кремнийорганическим полимерам широкое применение в промышленности. Однако, из-за низкой механической прочности и плохой адгезии к стеклу и металлам возможность их использования существенно ограничивается. Известно, что материалы, созданные на основе эпоксидных смол, обладают весьма высокими прочностными и адгезионными характеристиками. Поэтому в настоящее время большое внимание уделяется получению мономерных кремнийорганических соединений, содержащих гетерофункциональные, в частности, эпоксидные группы в боковом радикале у атома кремния. До настоящего времени эта проблема является актуальной и решается в результате многочисленных исследований, проводимых в этом направлении [1-3]. В связи с вышеизложенным нами проведены исследования по разработке методов получения композиционных материалов с использованием кремнийорганических оксидов,

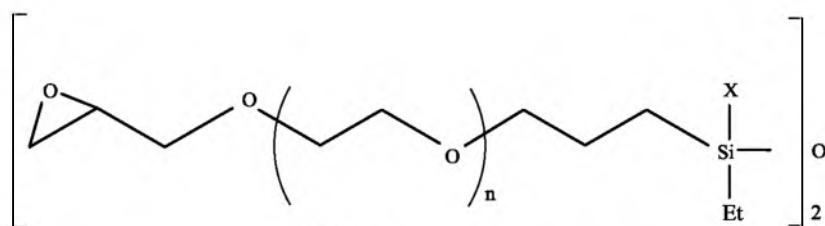
полученных на основе глицидиловых эфиров аллилового и пропаргилового рядов. Показано, что взаимодействие глицидиловых эфироспиртов аллилового и пропаргилового рядов с метил- и фенилтрихлорсиланами протекает в среде пиридина с образованием соответствующих кремнийсодержащих оксиранов (I-IV) с выходами до 90%, имеющих следующую общую формулу:



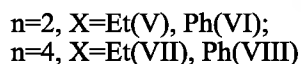
(I-IV)



Гидросилилирование глицидиловых эфиров аллилового ряда с дигидридсиланами (тетраэтилдигидридсилоксан, диэтилдифенилдигидрид-силоксан) протекает в присутствии металлокомплексных катализаторов (платинохлористоводородная кислота, ацетилацетонат-дикарбонил родия) в избытке дигидридсиланов с образованием силоксисодержащих оксиранов (V-VIII) с выходами 75-80%, общую формулу которых можно приставить в виде:



(V-VIII)



Синтезированные кремнийорганические оксираны (I-VIII) были использованы для получения эпоксидных композиций на основе эпоксидиановой смолы (ЭД-20). В качестве отвердителя использован полиэтиленполиамин. Содержание кремнийорганических веществ (I-VIII) варьировалось в пределах 10-30 мас.ч, на 100 мас.ч ЭД-20. Полученные компаунды (I-VIII), содержащие в своей структуре оксирановые группы и атомы кремния, а также в отдельных случаях

кратные связи обладают более высокими физико-механическими показателями.

Таким образом, результаты проведенных исследований показывают, что все полученные кремнийорганические диоксираны (I-VIII) повышают термостойкость и адгезионные свойства эпоксидиановой композиции, а также они могут быть использованы для создания клеевых и реакционноспособных герметизирующих материалов.

Литература

1. М. Г. Велиев, М. И. Шатинова, А. З. Чалабиева, Н. Я. Ищенко, А. Ф. Мамедова. Синтез и свойства кремнийсодержащих эпоксидных соединений диенового ряда // Процессы нефтехимии и нефтепереработки. – 2005. №3(22). - С.52-56
2. М. Г. Велиев, З. Н. Гусейнова, Н. Я. Ищенко, М. И. Шатинова, О. В. Аскеров. Модификация полиэтилена кремнийорганическими эпоксидными соединениями // Пласт. массы. – 2011. №5. - С.44-45
3. М. Г. Велиев, А. З. Чалабиева, Н. Я. Ищенко, О. В. Аскеров. Исследование модифицирующих свойств некоторых функционально-замещенных кремнийорганических соединений // Пластич. массы. – 2005. №10. - С.24-25

Композиционный полиуретановый гель с повышенными липкостно-адгезионными и пластичными характеристиками

Г. И. Горяйнов, О. Н. Саракуз (ggcomposit@mail.ru)

Государственный университет морского и речного флота

им. С.О. Макарова, г. Санкт-Петербург,

ООО «Технологии полимерных материалов», г. Санкт-Петербург

Как известно, обычно гели (студни) представляют собой аморфные пространственно структурированные системы, состоящие из полимера и низкомолекулярной жидкости, которой может быть либо растворитель, либо пластификатор. Наличие физической или химической молекулярной сетки придают гелю некоторые свойства твердого тела [1].

Известны различные способы получения полиуретановых гелей [2-4].

В большинстве случаев они содержат в качестве пластификатора различные масла, дибутилфталат, жидкие хлорпарафины. Недостатком таких гелей является плохая адгезия из-за наличия маслянистых пластификаторов и постоянного их «выпотевания» на поверхность геля.

Нами синтезирован полиуретановый гель, не содержащий растворителей и пластификаторов, в котором химическая сетка состоит из эластичных звеньев равной молекулярной массы от 2000 до 5000 дальтон, образуемых полиоксиалкилентриолом и трехфункциональным изоцианатсодержащим форполимером на его основе при мольном соотношении полиоксиалкилентриол:форполимер, равном 1,5-1,9.

Предлагаемый способ получения полиуретанового геля обеспечивает однородную мягкую пространственную структуру материала за счет образования как полимерной линейной цепи, так и пространственной химической сетки с эластичными полиэфирными сегментами. Не принявшие участие в реакции избыточные, по отношению к изоцианатным, гидроксильные группы полиэфиртриола обеспечивают наличие в структуре материала полиэфирных «хвостов», способствующих повышению его мягкости, пластичности, высокой липкости и адгезии к любому материалу. Кроме того, при мольном соотношении олиготриол:форполимер более 1,5:1 часть молекул олиготриола химически не связывается с реакционной массой и выступает в роли пластификатора, что усиливает указанные свойства.

Полученные образцы были подвергнуты механо-реологическим, климатическим, электрическим испытаниям [5]. Температура стеклования материала -60°C . В диапазоне температур от -10 до $+100^{\circ}\text{C}$ материал находится в высокопластическом состоянии. Климатические испытания в термовлагокамере в циклическом режиме показали отсутствие каких-либо изменений в физико-механических свойствах.

Достаточное время «жизни» (4-6 часов) в жидком состоянии позволило рекомендовать гель в качестве заливочного материала для заполнения элементов акустических, радиотехнических, электротехнических устройств.

Литература

1. Энциклопедия полимеров. Изд. «Советская энциклопедия», М. 1977 г. т. 1 с. 595, т. 2 с. 556.
2. Патент США 6 908 979 В, 2005 г.

3. Заявка США 2002/013 7839A1, 2002 г.
4. Заявка США 2004/002 6653 A1, 2004 г.
5. Горяйнов Г.И., Саракуз О.Н. «Некоторые физико-механические свойства полиуретанового геля» // Тезисы докл. междунар. научно-практической конф. по современным материалам, технике и технологии.- Курск, 2011.- С. 85.

Работа выполнена при финансовой поддержке правительства Санкт-Петербурга.

Производство эпоксидных смол и перспективы его совершенствования

С. М. Данов, А. В. Сулимов, А. В. Овчарова, М. Е. Федосова
(*epoxide@mail.ru*)

ДПИ (филиал) НГТУ им. Р.Е. Алексеева, г. Дзержинск

Перспективным направлением современной полимерной химии является производство эпоксидных смол. Они обладают уникальным сочетанием комплекса прочностных, теплофизических, диэлектрических, адгезионных, влагозащитных и других показателей, каких не имеет ни одна другая группа высокомолекулярных соединений. Синергизм таких показателей, в сочетании с технологически удобным агрегатным состоянием эпоксидных композиций, обуславливают их широкое применение в промышленности, на транспорте, в строительстве и сельском хозяйстве. Стратегическую роль эпоксидные смолы играют при создании новых композиционных материалов и различных покрытий, используемых в продукции военного назначения.

Из всех природных и синтетических материалов эпоксидные смолы имеют наибольшие достоинства и в качестве склеивающих веществ. Клеи, выпускаемые на их основе, представляют собой терморезистивные синтетические системы, получаемые на основе полиэпоксидной смолы и разных отвердителей основного или кислотного типов. Они обладают хорошей адгезионной способностью к стеклу, керамике, дереву, пластмассам, металлам и пр., что позволяет получать клеевой шов устойчивый к действию воды, неполярных растворителей, кислот и щелочей. Такие клеевые

соединения характеризуются высокой механической прочностью (особенно прочностью на срез) и устойчивостью к вибрационным нагрузкам. В ряде случаев, при соединении металлов эпоксидные клеи заменяют пайку, сварку или заклёпку.

Совокупный объем мирового производства эпоксидных полимеров, по разным оценкам, составляет от 1,7 до 2,0 млн. т в год. С сожалением приходится констатировать, что в настоящее время Россия полностью утратила ранее завоёванные СССР позиции на рынке этих материалов. Достаточно сказать, что за все годы, прошедшие с распада СССР, в стране не появилось ни одной выпускаемой в крупном промышленном масштабе новой марки эпоксидных смол. Не выдержав конкуренции с зарубежными изготовителями и, в силу ряда других причин, прекратили свою работу крупные отечественные производства эпоксидных смол.

Основным фактором, определяющим положение дел в данной отрасли, является полное отсутствие на отечественном рынке ключевого сырья для получения эпоксидных смол – эпихлоргидрина.

Доминирующее большинство зарубежных компаний, производящих эпихлоргидрин, базируются на хлоргидринном методе его получения. Традиционный хлоргидринный способ, широко применяемый в промышленности, имеет ряд существенных недостатков, к числу которых можно отнести невысокий коэффициент использования хлора, образование больших количеств загрязненных сточных вод (40-60 м³/т продукта) и пр. Жесткие требования экологического и экономического характера диктуют настоятельную необходимость создания новых технологий получения эпихлоргидрина, которые могли бы заменить устаревшие процессы. Наибольший интерес в этом направлении представляют каталитические способы получения эпихлоргидрина, основанные на использовании «зеленого» окислителя - пероксида водорода, который называют «восходящей химической звездой» и «идеальным окислителем», поскольку, единственным образующимся из него побочным продуктом является вода.

Реализация данного процесса стала возможной благодаря впервые разработанному нами высокоэффективному гранулированному катализатору на основе наночастиц титансодержащего цеолита. В ходе проведенных исследований был оптимизирован состав и условия получения катализатора, обеспечивающего высокий выход целевого продукта. На базе полученного катализатора были

проведены экспериментальные исследования процесса эпокси́дирования аллилхлорида раствором пероксида водорода в присутствии органического растворителя. При изучении процесса было рассмотрено влияние природы и концентрации растворителя, температуры, соотношения реагентов и других факторов. В результате исследования были определены оптимальные условия осуществления процесса эпокси́дирования, позволяющие получать эпихлоргидрин с выходом 90-95 % при количественном превращении пероксида водорода. В рассматриваемой области варьирования факторов была изучена кинетика процесса и разработана его математическая модель, учитывающая все побочные реакции.

Важно отметить, что разработка эффективной технологии процесса зависит не только от рационального осуществления стадии синтеза, но во многом определяется и стадией разделения реакционной смеси и выделения целевого продукта. Поэтому, для разработки узла выделения эпихлоргидрина из реакционной смеси нами были изучены фазовые равновесия в системах продуктов синтеза. На базе обобщения полученных данных были определены неизвестные ранее параметры, позволяющие проводить математическое моделирование фазовых равновесий в системе продуктов синтеза, и была предложена принципиальная схема выделения целевого продукта из реакционной массы и на лабораторных ректификационных колоннах проведена ее отработка.

На основе анализа всего комплекса полученных данных была разработана инновационная, экологически чистая и ресурсосберегающая технология жидкофазного эпокси́дирования аллилхлорида пероксида водорода в среде метанола в присутствии титансодержащего цеолита по технико-экономическим показателям, не уступающая зарубежным аналогам. Внедрение данной технологии, позволяет уменьшить объемы сточных вод на 70-80 % и энергопотребление на 35 %. Кроме того, создание промышленных установок, работающих по этой технологии, обходится на 25 % дешевле по сравнению с обычными (хлоргидринными) вариантами, что обусловлено меньшей потребностью в инфраструктуре, меньшей площадью отчуждения и использованием простых и доступных видов сырья.

Клей-расплав на основе модифицированного полиамида-6

*А. В. Зенькова, Э. Т. Крутько, Т. А. Жарская (ela_krutko@mail.ru)
Белорусский государственный технологический университет
г. Минск, Беларусь*

В настоящее время разработан большой ассортимент полимерных модифицированных композиций, использующихся в качестве клея-расплава. Известны клеи-расплавы на полимерной основе, которые используются для склеивания древесных материалов, тканей, бумажных пленок, предварительного крепления деталей обуви и многих других целей. Достаточно известны клеи-расплавы, получаемые на основе полиамидных смол путем сополимеризации гексаметилендиаммонийадипината с капролактамом (смола П-548), а также на основе смесей этих полимеров. Известен также клей-расплав, включающий полиамидную смолу, глицерин, фталевый ангидрид, триметилпропан, а также клеевая композиция, содержащая полиамидную смолу, пластификатор, стеариновую смолу, адипиновую кислоту, продукт конденсации гексаметилендиамина с адипиновой кислотой, канифоль, стабилизатор. Общий недостаток используемых клеев – недостаточно высокая адгезионная прочность к склеиваемым материалам. В данной работе представлены результаты исследований по получению клея-расплава на основе промышленно производимого в Республике Беларусь полиамида-6 (ОАО "Химволокно", г. Гродно) с повышенными адгезионными свойствами к склеиваемым элементам изделий, например, кожи, используемой в производстве обуви. Полиамидные композиции дополнительно включали терефталевую кислоту, модифицированную канифоль, мета-фенилендиамин бисмалеамидокислоту. Полимерную композицию готовили следующим образом: в реактор, при температуре 260-270°С в токе инертного газа (азота) вводили последовательно полиамид и терефталевую кислоту, перемешивали 10-15 минут, а затем мета-фениленбисмалеамидокислоту, после чего температуру в зоне реакции снижали до 210-220°С, после чего в реактор загружали модифицированную канифоль. Содержимое реактора гомогенизировали при перемешивании компонентом среды в течение 25-30 минут. В качестве модифицированной канифоли использовали талловую канифоль, модифицированную 3-5% фумаровой кислоты. Ток азота необходим для исключения контакта

расплавленной массы смеси компонентов с кислородом воздуха и влагой, содержащейся в воздухе, для предотвращения термоокислительной деструкции состава и исключения гидролитической деструкции полиамида-6. Мета-фениленбисмалеинамидокислота является промежуточным продуктом при получении мета-фениленбисмалеинимида. В отличие от последнего, она содержит в каждой молекуле по две свободные (незациклизованные в пятичленный имидный цикл) адгезионно-активные карбоксильные группы. Карбоксильные группы исчезают в процессе превращения мета-фениленбисмалеинамидокислоты в мета-фенилен-бисмалеинимид при их циклодегидратации в процессе продолжительного кипячения бисамидокислоты в уксусном ангдриде (водоотнимающее средство). Таким образом, наличие дополнительных карбоксильных групп, наряду с малеинимидными группами в системе композиции клея-расплава обеспечивает лучшие адгезионные характеристики клеевых соединений за счет образования дополнительных химических связей в процессе склеивания с активными функциональными группами, например, с гидроксильными, аминогруппами и другими, находящимися на поверхности склеиваемых субстратов. Приготовленный таким образом клей сливают из реактора, охлаждают (под азотной подушкой), затем измельчают. Адгезионную прочность оценивали путем испытания склеек на расслаивание и сдвиг по известным методикам. Для приготовления клеевых соединений использовали кожу верха обуви (ГОСТ 939-88). Испытания проводили на разрывной машине Р-05. Температуру размягчения определяли методом кольца и шара по ГОСТ 11506-73. Полученные результаты испытаний свидетельствуют о том, что предел прочности при расслаивании и предел прочности при сдвиге клеевого шва у разработанной композиции клея-расплава для всех сравниваемых образцов выше, чем у композиции, не содержащей модифицирующей добавки бис-малеинамидокислоты.

Разработанный клей-расплав может быть использован на операциях точечного склеивания шпона, монтажного крепления деталей, при облицовывании кромок мебельных щитов и других изделий.

Высокотемпературный кремнийорганический клей-герметик

П. В. Иванов, Н. В. Ефремова, А. А. Алексеева

(efremova@npfmiks.ru)

ООО «НПФ «МИКС», г. Москва

Для склеивания поверхностей типа металл-керамика приоритетным фактором адгезии и термостойкости к керамике является степень сшивки полимера при отверждении, но при этом полимерная сетка должна иметь полости в структуре для демпфирования возникающих напряжений, из-за разности коэффициента термического расширения склеиваемых поверхностей. Особый интерес среди полимеров, применяемых для создания клеев, представляют полиорганосилоксаны, так как они характеризуются высокой термической и термоокислительной стойкостью. Ведётся разработка клеевой композиции на основе СКТСФН-50, Лестосила СМ и наполнителей – оксида цинка, оксида ванадия (V), оксида железа (III) и алюминиевого порошка. Хорошие результаты (повышение прочности на сдвиг на 2-3 кгс/см²) дали такие наполнители как аэросил, улучшающий диэлектрические свойства и повышающий устойчивость смесей к перепадам температур, и углеродное волокно, которое характеризуется высокой силой натяжения, низким коэффициентом температурного расширения и химической инертностью при высоких температурах. В качестве демпфирующих добавок использовали высокомолекулярный полиметилфенилспироциклоксан ($M_w=10^4-10^5$) и полиметилфенилспиротитаносилоксан. Дериватографический анализ высокомолекулярного полиметилфенилспироциклоксана показал, что потеря 5% массы происходит только после 490°C. Уникальные свойства (высокая термостойкость, вязкое агрегатное состояние, сильная клейкость) высокомолекулярного полиметилфенилспироциклоксана предположили использование его как связующего вместо менее термостойких СКТСФН-50 (потеря 5% массы - 390°C) и Лестосила СМ (потеря 5% массы - 410°C). За счёт термокаталитического отверждения композиций при температурах не выше 100°C удалось достигнуть прочности на сдвиг при 450°C (при выдержке 2 минуты) – 6-17 кгс/см². Однако, пока данные характеризуются большим разбросом результатов.

Модификация клеевых составов для крепления теплозащиты к корпусу летательных аппаратов

*С. А. Койтов, А. А. Санников (sannikoff@olympus.ru)
ОАО «ОКБ «Новатор», г. Екатеринбург*

Целью работы являлась разработка клеевого состава для теплозащитной системы (абляционное покрытие - клеевой состав – металлический корпус), который должен обеспечить адгезионную прочность соединения при сдвиге и отрыве при температуре 20°C не менее 4,0 МПа. Клеевые соединения сборочных единиц изделий должны обеспечить монолитность теплозащитной системы за 15-летний период эксплуатации без проведения дополнительных регламентных работ, клеи не должны вызывать коррозию металлических сплавов корпусов.

Первоначально рекомендованный клеевой состав ВК-32-200 не гарантирует сплошность клеевого соединения «теплозащитного покрытия (ТЗП) - металлический корпус» в течение указанного срока эксплуатации изделий. Стал актуальным вопрос по подбору адгезива, который бы обеспечивал сохранность клеевого соединения субстратов, полученного при малом давлении вакуумным формованием абляционного покрытия.

Клеевая система находится в напряжённом состоянии, и варьирование технологических параметров позволяет уменьшать внутренние напряжения в системе, влияющие на сохранность монолитности клеевых конструкций сборочных единиц изделий.

Для снижения концентрации напряжений в клеевом слое рекомендовано использование клея с умеренной температурой отверждения и не требующего создания высокого давления формирующего инструмента.

При нанесении теплозащитного материала на металлические корпуса изделий важно, чтобы применяемый клей и связующее, используемое в ТЗП, были молекулярно однородны. При использовании клеев (по химической природе близких к склеиваемому материалу) для соединения отвержденного реактопласта и металлического корпуса, следует ожидать участия в реакции отверждения функциональных групп, имеющих на соединяемых поверхностях, и образования химических связей на границе клеевая прослойка – соединяемый полимерный материал.

В совместном проекте КБ и ИЭФ УрО РАН было проведено исследование влияния нанопорошка Al_2O_3 на адгезионную прочность эпоксидиановой смолы с отвердителем МФД. Результаты измерений представлены в таблице 1.

Таблица 1. Адгезионная прочность клеевого соединения на основе наполненного композита

Содержание нанопорошка м.ч./100 м.ч. смолы	Разрывное усилие, кг	Разрывная прочность соединения, МПа	Характер разрушения
0	15,7	4,1	когезионный
10	26,8	7,0	когезионный
30	34,0	8,8	когезионный
50	22,0	5,7	когезионный

Максимум адгезионной прочности достигается при наполнении 30 м.ч. нанопорошка Al_2O_3 . Этот результат согласуется с данными измерения разрывной прочности композитов, полученными ранее [1]. Таким образом, результаты данного проекта показали перспективность наномодификации эпоксипластов в части повышения адгезионных свойств.

В клеевых системах «теплозащитный материал – металл» на изделиях ОКБ «Новатор» наилучшие показатели по эксплуатационной надежности имеют клеевые составы на основе низкомолекулярного каучука ПЭФ-3А.

В качестве объектов исследования влияния нанопорошка оксида алюминия на адгезионные свойства клеев были выбраны составы 51-2150, 51-2153-6 и 51-2156-2, удовлетворяющие требованиям технологии вакуумного формования ТЗП.

Для модифицирования ПЭФ-3А использовался нанопорошок оксида алюминия сферической формы, изготовленный методом электрического взрыва в ИЭФ УрО РАН.

Испытания адгезионной прочности при отрыве соединений «АМг6-клей-АМг6» производились на универсальной разрывной машине «Instron», при температурах 20, 100 и 200°C и скорости нагружения образца 10 мм/мин. Полученные результаты приведены в таблице 2.

Таблица 2. Прочность при отрыве, МПа

Клей	20 °С	Характер разрушения
51-2150	14,620	когезионный
51-2150-Al ₂ O ₃	20,656	когезионный
51-2153-6	18,052	когезионный
51-2153-6-Al ₂ O ₃	18,322	когезионный
51-2156-2	12,176	когезионный
51-2156-Al ₂ O ₃	11,978	когезионный

Оценка изменения адгезионной прочности при отрыве составов 51-2150, 51-2153-6, 51-2156-2, 51-2150-Al₂O₃, 51-2153-6-Al₂O₃, 51-2156-2-Al₂O₃ выделяет материал 51-2150-Al₂O₃ как наиболее перспективный с точки зрения дальнейшей работы. Проведены дополнительные испытания состава 51-2150-Al₂O₃ при температурах 100°С и 200°С. Квота преимущества клеевого состава 51-2150-Al₂O₃ относительно базового составила при 20°С 41,29%, при 100 °С 26,99% и при 200°С 11,74%. Для более полного изучения свойств наномоди-фицированного клеевого состава и конкретизации применения планируется проведение термогравиметрического анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии, ускоренных климатических испытаний теплозащитной системы с клеевой прослойкой 51-2150-Al₂O₃.

Литература

1. Койтов С.А., Мельников В.Н., Бекетов И.В., Сафронов А.П. Тепловая защита с наномодифицированной эпоксидной матрицей // Клеи. Герметики. Технологии. №1 2013. М: Наука и технологии, 2013. 9-15 с.

Разработка адгезионно-активных составов на основе перхлорвиниловой смолы для стеклопластика

***М. С. Лобанова, В. Ф. Каблов, Н. А. Кейбал,
С. Н. Бондаренко(lobanova_marina_01@mail.ru)
Волжский политехнический институт (филиал) ВГТУ,
г. Волжский***

В последние годы во всем мире наблюдается тенденция расширения производства конструкций из полимерных конструкционных материалов, в частности из стеклопластика. Стеклопластики являются удачной альтернативой металлам и железобетону. Они имеют малый удельный вес и заданные свойства, имеющие широкий спектр применения. Но стандартные методы для крепления деталей из стеклопластика малоэффективны и недолговечны. Перспективным способом соединения деталей из стеклопластика представляется крепление посредством клеевой технологии.

Большие возможности для повышения прочности крепления полимерных конструкционных материалов открываются при использовании клеев с активными функциональными группами. В промышленности известны клеи на основе перхлорвиниловой смолы. Они обладают рядом преимуществ, но пленки таких клеев жесткие и хрупкие, адгезия к стеклопластику недостаточно высока. Таким образом, цель работы – разработка адгезионно-активного состава на основе перхлорвиниловой смолы с повышенными адгезионными свойствами к стеклопластику.

В работе были проведены исследования влияния типа и содержания модифицирующих добавок на адгезионную прочность клеевой композиции на основе перхлорвиниловой смолы к стеклопластику. В качестве модифицирующих добавок использовались полученные нами фосфорборхлорсодержащий (ФБЭ) и фосфорборазотсодержащий (ФЭДА) олигомеры.

Адгезионная способность состава оценивалась по прочности клеевого крепления исследуемых подложек при сдвиге. Результаты представлены в таблице.

В ходе исследований замечено, что введение ФБЭ в состав клеевой композиции отрицательно сказывается на адгезионной прочности крепления стеклопластика между собой. Это обусловлено тем, что ФБЭ имеет кислую среду и дополнительно выполняет функцию

пластификатора. Для нейтрализации ФБЭ в композицию также вводился полиэтиленполиамин (ПЭПА) в соотношении с ФБЭ 1:2 (ФБЭн). Это позволило повысить прочность клеевого крепления в несколько раз.

Таблица. Зависимость адгезионной прочности клеевого крепления при склеивании стеклопластика между собой от содержания модифицирующих добавок

Тип модифицирующей добавки	Содержание модифицирующей добавки, %	Прочность при сдвиге, МПа
Исходная композиция (без добавок)	0	0,72
ФБЭ _н	1,5	0,86
	2,5	1,63
	5,0	2,08
	10,0	1,86
ФЭДА	0,1	0,86
	0,5	1,47
	1,0	1,23
	1,5	1,55
	2,5	1,87
	5,0	2,94
	7,5	1,87
	10,0	0,76

В результате введения в состав композиции модифицирующих добавок происходит увеличение концентрации полярных групп и образование дополнительных химических связей, что способствует повышению прочности при склеивании стеклопластика между собой.

Вследствие анализа полученных данных установлено, что увеличение адгезионной прочности происходит не по линейной зависимости. В большинстве случаев зависимость между величиной адгезионной прочности и количеством модифицирующей добавки носит экстремальный характер. Наибольший эффект достигается при содержании модифицирующих добавок в количестве 2,5 – 7,5 % в обоих случаях, при этом адгезионная прочность увеличивается в 2,5 - 4,0 раза.

Наличие в структуре разработанных добавок атомов фосфора и азота позволяет получить адгезив, образующий высокопрочное теплостойкое соединение, обладающее водостойкостью, атмосферостойкостью и эластичностью. Несомненным преимуществом использования разработанных добавок является и тот факт, что они не вымываются из клеевого состава под действием на него воды.

Научные исследования проведены при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы: соглашение на предоставление гранта № 14.В37.21.0837 «Разработка адгезионно-активных композиций на основе элементоорганических полимеров и виниловых мономеров».

Пара-арилалкилфенолы - исходное сырье для получения адгезионных материалов

Э. А. Меджидов (*emin.majidov@mail.ru*), **Р. К. Азимова**,
Х. Д. Ибрагимов, **Ч. К. Расулов**
Институт нефтехимических процессов
НАН Азербайджана, г. Баку

Получаемые на пиролизных установках в процессе пиролиза низкооктанового бензина жидкие продукты до сих пор не нашли своего приемлемого пути применения. Поэтому они собираются тысячами тоннами и наносят большой ущерб биосфере. Привлечение фракции 130-190°С жидкого продукта пиролиза в сферу нефтехимического синтеза с экологической, научной и практической точки зрения является весьма актуальной задачей [1-2].

В настоящей работе приводятся результаты взаимодействия фенола с фракцией 130-190°С жидкого продукта пиролиза (ФЖПП) в присутствии цеолита-У, пропитанного орто-фосфорной кислотой на лабораторной непрерывнодействующей установке, получение параарилалкилфеноламинного олигомера и испытание его в качестве пленкообразующего вещества в лакокраске. В общей массе продуктов пиролиза фракция 130-190°С составляет 20-25%; а ФЖПП содержит 33-35% стирола, 6-7% альфа-метилстирола, 7-7,5% винилтолуола, 4-5% индена, которые вступают в реакцию с фенолом в качестве алкилирующего агента.

С целью нахождения оптимальных условий, обеспечивающих максимальный выход пара-арилалкилфенола, изучали влияние температуры, мольное соотношение исходных компонентов и объемной скорости на выход и селективность целевого арилалкилфенола. Температуру реакции варьировали в интервале от 60 до 140°C, мольное соотношение фенола к ФЖПП от 1:1 до 1:4 моль/моль, а объемной скорости от 0.2 до 1.0 ч⁻¹.

Установлено, что оптимальными условиями для ведения процесса арилалкилирования фенола с ФЖПП в присутствии цеолита-У, пропитанного орто-фосфорной кислотой на непрерывно действующей установке являются: температура 110-115°C, мольное соотношение фенол:ФЖПП, равное 1:3, и объемная скорость 0.5 ч⁻¹. При этих условиях выход целевого арилалкилфенола составляет 73,6% от теории на взятый фенол, а селективность 95,7% по целевому продукту.

В таблице 1 приведены физико-химические показатели пара-арилалкилфенола.

На основе пара-арилалкилфенола и гексаметилентетрамина (уротропина) нами синтезирована пара-арилалкилфеноламинная смола (ПАФАС). Реакцию проводили при 140°C до полного выделения аммиака.

Таблица 1.

Образец	Температура кипения, °С/10 мм рт.ст.	Показатель преломления, n_D^{20}	Плотность, г/см ³	Мол. масса	Элементный анализ, %				Функциональный состав, %	
					вычислено		найдено		ОН	
					С	Н	С	Н	вычислено	найдено
П-алкилфенол	160-180	1.5730	0.9825	200	84.8	7.1	84.6	7.3	8.6	8.8

В таблице 2 приводятся физико-химические характеристики ПАФАС.

Таблица 2.

Наименование	Мол. масса	Температура размягчения, °С	Элементный анализ, %			Функциональный состав, %	
			С	Н	N	ОН	NH
ПАФАС	1440	106	78.33	6.88	5.1	7.35	5.2

На базе ПАФАС приготовлены 50-55%-ные эмали и определены их физико-механические характеристики.

Покрытия эмали на основе ПАФАС характеризовались высокими прочностными и адгезионными свойствами.

Литература

1. Расулов Ч.К., Ибрагимов М.Д., Меджидов Э.А. и др. Исследование реакции взаимодействия фенола с фракцией 130-190°C жидких продуктов пиролиза в присутствии катализатора КУ-23 на непрерывнодействующей установке // ЖПХ - 2013, - Т. 86, - Вып. 1, - С. 36-41.
2. Меджидов Э.А., Ибрагимов Х.Д., Расулов Ч.К., и др. Исследование реакции аралкилирования фенола фракцией 130-190°C жидких продуктов пиролиза в присутствии катализатора цеолит-У, пропитанного орто-фосфорной кислотой // Азерб.Хим.Журн., - 2012, - № 2, - С. 31-34.

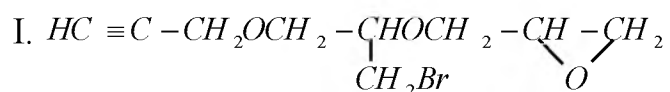
Клеевые композиции на основе модифицированных олигомеров

Т. М. Наибова (*t.naibova@mail.ru*), *Н. М. Гаибова*,
А. А. Мамедова

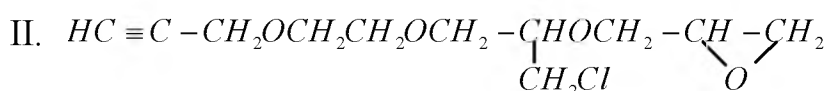
Азербайджанская государственная нефтяная академия, г. Баку

Известно, что многие ацетиленовые соединения и полученные на их основе различные полифункциональные соединения, обладают практическими полезными свойствами и являются модификаторами различных олигомерных материалов.

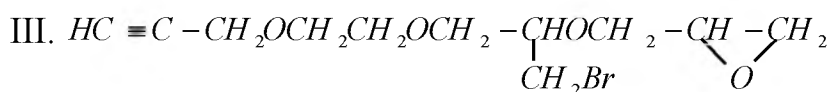
В данной работе приведены результаты модификации феноло-формальдегидных олигомеров (ФФО) с использованием в качестве модификатора эпоксидных соединений ацетиленового ряда (I-IV) и получение клеевых композиции на их основе.



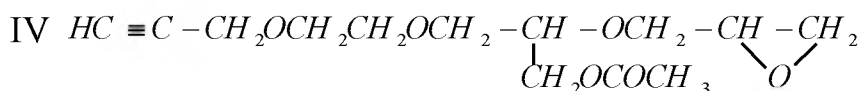
1,2-эпокси – 4,7-диокса -5 – бромметилдец-9-ин



1,2-эпокси – 4,7,10-триокса -5 – хлор-метилтридец-12-ин



1,2-эпокси – 4,7,10-триокса -5 – бром-метилтридец-12-ин



1,2-эпокси – 4,7,10-триокса -5 – метилен-ацетокситридец-12-ин

Эпоксидные соединения ацетиленового ряда (I-IV) синтезированы дегидрогалогенированием галогенгидринов (в присутствии щелочи), соответствующих пропаргиловых эфиров с эпихлоргидрином или эпибромгидрином, физико-химические константы которых приведены в табл.1

Таблица 1. Физико-химические константы модификаторов

№ соединения	Названия	Выход, %	T _{кип.} , °C	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰ , кг/м ³
I.	1,2-эпокси-4,7-диокса-5- бром-метилдец-9-ин	80	56	1.4785	1324.6
II.	1,2-эпокси-4,7,10-триокса-5- хлор-метилтридец-12-ин	74.5	94	1.4710	1310.5
III.	1,2-эпокси – 4,7,10-триокса -5 – бром-метилтридец-12-ин	62.7	104	1.4615	1299.2
IV.	1,2-эпокси – 4,7,10-триокса -5 – метилен-ацетокситридец-12-ин	64.9	80	1.4695	1198.1

В молекулах этих соединений (I-IV) содержатся одновременно несколько реакционных центров, таких как CH_2X (X = Cl, Br, OCOCH₃) группы, эфирные связи (C-O-C), терминальная ацетиленовая связь (HC≡C-) и эпоксидная группа $\left(\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}\right)$ и поэтому они исследованы в качестве модификатора ФФО.

При модификации ФФО эпоксидными соединениями ацетиленового ряда ускоряются реакции поликонденсации фенола и формальдегида и, в связи с этим, содержание остаточного фенола в составе продуктов реакции поликонденсации снижается примерно в 5 раз.

Синтез модифицированного ФФО осуществляется в лабораторном реакторе. Анализ модифицированных ФФО показал отсутствие в них эпоксидных групп, при этом синтезированные олигомеры дают качественную реакцию на вторичную спиртовую группу. Это подтверждается и ИК- спектроскопией - полосы поглощения в области при 3300, 1250 и 1100 см⁻¹ характерные для -ОН группы эфирной связи, а поглощения при 2240-2260, 1620-1640 см⁻¹ следует отнести к поглощению -C≡C- и =C=C= связей. Имеются также полосы поглощения в области 750-760 см⁻¹ и 590-610 см⁻¹, характерные для эпоксидных групп (830-845, 1240-1255, 3060-3080см⁻¹).

Изучены физико-механические показатели ФФО, модифицированных эпоксидными соединениями ацетиленового ряда (табл.2).

Таблица 2. Физико-механические показатели ФФО, модифицированных эпоксидными соединениями ацетиленового ряда (I-IV)

№ п/п	Показатели	Модифицированные ФФО			
		I	II	III	IV
1.	Адгезионная прочность, МПа	3,2	3,4	3,0	3,8
2.	Электрическая прочность, кВ/мм	30,4	33,0	32,6	35,2
3	Твердость по Бринеллю, МПа	336	354	318	377
4.	Теплостойкость по Мартенсу, С	165	170	160	175
5.	Время желатинизации на плитке при 160 ⁰ С, сек.	154	158	152	164

Из предложенных эпоксисоединений (I-IV) для модификации ФФО по всем показателям наилучшие результаты достигнуты с модификатором (IV).

На основе нитрильного каучука (СКН-40) и модифицированных олигомеров получены новые клеевые композиции. Разработанные клеи представляют собой композиции, в состав которых входят модифицированный олигомер, каучук и другие компоненты, и применяются для склеивания материалов разной природы между собой и к твердым субстратам.

Клей изготавливается путем смешения компонентов. Клеевая композиция состоит из следующих соотношений компонентов, мас.ч.:

Бутадиен-нитрильный каучук	- 100
Модифицированный ФФО	- 125
Оксид цинка	- 4
Оксид магния	- 6
Растворитель 646	- 300
Этилацетат	- 300

Композиция обладает хорошей адгезией к металлам.

Расслаивание адгезионных соединений полимер/металл в водной среде

С. А. Ненахов
НПП «Теплохим», г. Москва

Под адгезионным соединением (АС) двух твердых тел здесь понимается соединение в связанном состоянии, обусловленном межмолекулярным взаимодействием тел через межфазную границу. Экспериментальное изучение поведения АС полимеров-адгезивов с субстратами различной природы в воде и во влажной атмосфере началось порядка сорока лет назад [1].

Основные эмпирические закономерности поведения АС *металл/полимер*, вытекающие из анализа этих исследований, могут быть сформулированы следующим образом: 1. прочность связи АС полимеров с металлами (имеющих в сухом виде довольно высокую прочность) при погружении их в воду снижается во времени вплоть до самопроизвольного расслаивания без каких-либо внешних механических усилий; 2. явление обратимо, то есть при сушке прочность АС восстанавливается; 3. равновесная прочность АС в зависимости от относительной влажности (RH) изменяется по-разному. В области малых значений RH адгезионная прочность не зависит от относительной влажности. В области средних значений RH адгезионная прочность уменьшается практически линейно с ростом относительной влажности. В области высоких значений RH (близко к 100 %) адгезионная прочность не зависит от RH и равна нулю, что и дало повод к необычному [2] для своего времени

утверждению (обычные утверждения – см., например в [3]) о том, что «адгезия не играет роли в защитном действии покрытия».

В ранних теоретических обобщениях было показано [4], что кинетика уменьшения адгезионной прочности в воде описывается диффузионными уравнениями с параметрами (D – коэффициент диффузии воды в полимере, l – толщина полимерного слоя), характерными для данного полимерного слоя АС.

Влияние природы элементов АС на поведение в жидкости было рассмотрено в работе [5]. В этой работе (на основе термодинамического подхода и посредством представления поверхностных энергий тел в сухой атмосфере и в воде, а также поверхностной энергии и энергии межфазного взаимодействия через дисперсную и полярную составляющие) рассчитаны области стабильности и нестабильности АС в жидкости, которые представлены в координатах «полярная компонента – дисперсионная компонента» поверхностной энергии адгезива. Показано, что если АС состоит из элемента с высокой поверхностной энергией (например, оксид железа) и элемента с низкой поверхностной энергией (полимер), то в случае воды все соединения с промышленными полимерами (общая поверхностная энергия не выше 55 мДж/м^2) оказываются нестабильными. Напротив, АС тел с низкоэнергетической поверхностью, например, пластиков, согласно расчету, в воде не должны расслаиваться.

В настоящее время можно проинтерпретировать зависимость прочности АС на основе молекулярных представлений. В области малых значений RH адгезионная прочность не зависит от RH , поскольку немногочисленные адсорбированные на поверхности металла и растворенные в полимере молекулы воды не могут экранировать межфазного взаимодействия, так как межмолекулярные взаимодействия (в отличие от короткодействующих химических сил) «отличаются ненасыщаемостью, слабой направленностью и малой избирательностью» [6]. Во второй области – с ростом RH адгезионная прочность снижается. Здесь имеет место увеличение концентрации воды в полимере и на межфазной границе, точнее – на поверхности металла. Благодаря высокой поверхностной энергии металла, на его поверхности начинается формирование монослоя воды и последующий рост числа слоёв, что и сопровождается расширением межфазной границы и уменьшением силы взаимодействия между полимером и металлом. Благодаря высокой поверхностной энергии металла, он «требует» довольно большого количества воды для

компенсации своей поверхностной энергии, которое, начиная с определённой относительной влажности, превышает растворимость воды в полимере и последний вытесняет воду на межфазную границу. При достижении определенного значения RH на границе раздела металл/полимер образуется «толстая» фазовая пленка воды. Утолщающаяся пленка воды отодвигает полимер за пределы действия поля поверхностных сил металлической поверхности, связь между металлом и полимером утрачивается (на границе 2-ой и 3-ей областей относительной влажности). Границу перехода адгезия/дегезия можно называть фазовым переходом [7].

Накопление воды на межфазной границе было подтверждено экспериментально. В работе [8] методом отражения нейтронов показано, что на межфазной границе ПИ/Si количество воды на межфазной границе намного (в 7 раз) превышает равновесную растворимость в полимере (2-3 % об.), а толщина плёнки воды на межфазной границе достигает 60 Å, то есть порядка 20 монослоёв.

Таким образом, расслаивание в воде АС *полимер/металл* (связанных только межмолекулярным взаимодействием на межфазной границе) неизбежно. Это лишь вопрос времени – лимитирующей стадией процесса является диффузия воды через полимерный слой к межфазной границе.

Литература

1. Лобанов Ю.Е., Штерензон А.Л. Изменение адгезии эпоксидной смолы к стали при действии воды. // Механика полимеров.-1971 г.- № 4 - стр. 733-735.
2. Лобанов Ю.Е., Пьянкова Л.В. О механизме защитного действия полиэтиленовых покрытий. // Защита металлов. – 1966. Т.2, - № 6 – стр. 737-744.
3. Пятыхин Л.Н, Карякина М.И., Куварзин Н.Н. Роль адгезии и проницаемости в защитном действии лакокрасочных покрытий. // ЛКМ и их прим.- 1971, -№ 1, 54-57.
4. Ненахов С.А. Диффузия низкомолекулярных веществ в полигидроксиэфирах. Канд. дис. на соис. уч. степени к. х. н., Москва, ИФХ РАН, 1978.
5. Kinloch A.J. Environmental Attack at Metal-adhesive Interfaces.//Polymer Surfaces and Interfaces. Ed. By W.J. Feast and H.S. Munro. John Wiley & Sons.- 1971, - p.75-97.

6. Межмолекулярные взаимодействия: от двухатомных молекул до биополимеров. Под ред. Пюльмана Б. Пер. с англ. под ред. Бродского А. М. М.: Изд-во «Мир».-1993 г. -592 стр.
7. Ненахов С.А. Аксиоматика теории адгезии. // Клеи. Герметики. Технологии.- 2013 г.- № 3, 4, 5.
8. Wu Wen-li, Orts Willam J., Majkrzak Charles J., Hunston Donald L. Water adsorption at a polyimide/silicon wafer interface. //Polym. Eng. Sci., - 1995 - **35**, No 12. - p.1000-1004.

Эпоксиретановые композиции быстрого отверждения

**Н. П. Николаева (niknara@mail.ru), М. В. Кузьмин,
Н. И. Кольцов**

***Чувашский государственный университет
имени И. Н. Ульянова, г. Чебоксары***

Эпоксиретановые композиции используются для получения клеевых и герметизирующих составов, которые обладают достаточно высокой химической стойкостью, устойчивостью к истиранию, эластичностью [1,2]. Отвержденные эпоксиретановые композиции получают в две стадии [3,4]: на первой стадии путем взаимодействия эпоксидных смол и гидроксиполиэфиров при температурах 150-180°C в течение 1-2 часов синтезируют гидроксилсодержащие олигомеры, которые на второй стадии в течение 4-6 часов при комнатной температуре в среде растворителя отверждаются изоцианат-содержащими олигомерами.

В данной работе достигнуто ускорение взаимодействия эпоксидных смол с полиэфирами за счет использования в первой стадии в качестве катализатора комплекса четыреххлористого олова и трихлорэтилфосфата общей формулы $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{O}=\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_3$ [5]. Для получения эпоксиретановых композиций в качестве исходных веществ использовались эпоксидные смолы ЭД-20, Epikote 862, Epikote 823 и Der 331, гидроксилсодержащими компонентами служили промышленно выпускаемые сложные полиэферы ПДА 800 и ПС. За счет использования катализатора взаимодействие эпоксидных смол с гидроксиполиэфирами происходило за 10-15 минут при комнатной температуре. На второй стадии при той же температуре в течение 1 часа проводилось отверждение гидроксил-

содержащих олигомеров полиизоцианатом (смесь 4,4-дифенилметандиизоцианата с высоко функциональными изоцианатами). Отверждение велось в среде толуола. В результате получены быстроотверждающиеся клеевые и герметизирующие эпоксиуретановые составы, обладающие высокими физико-механическими и физико-химическими свойствами: прочностью при разрыве 40-50 МПа, относительным удлинением 160-200%, степенью набухания в органических растворителях не выше 17%, а в растворах кислот и щелочей – не более 3%.

Литература

1. К. В. Запунная, Ю. С. Липатов, Т. Т. Годосийчук, Л. Н. Ященко, Г. Н. Кривченко, А. Н. Горбатенко Влияние кинетики отверждения эпоксиуретановых адгезивов на прочность клеевых соединений // Пластич. массы. – 2006. – №9. – С. 16-19.
2. Т. И. Кадурина, Л. И. Лаевская Синтез эпоксиизоциануратных блок-олигомеров и полимеров на их основе // Вопр. химии и хим. технол. – 2004. – № 1. – С. 103-107.
3. А. Н. Бобрышев, А. В. Лахно, В. Н. Кувшинов, А. А. Бобрышев, Р. Н. Москвин. Универсальный эпоксиполиуретановый композит // Полиуретановые технологии. - 2007. – №5. – С. 32-36.
4. Пат. 2457220 РФ. Способ получения эпоксиполиуретанов.
5. Пат. 2359984 РФ. Эпоксидная композиция.

Модификация в низкотемпературной плазме, как способ повышения адгезии хлорированного натурального каучука

***Д. А. Провоторова, В. Ф. Каблов, А. Б. Гильман, М. Ю. Яблоков,
В. И. Аксёнов, Н. А. Кейбал (mystery_21_12@mail.ru)
Волжский политехнический институт (филиал) ВГТУ,
г. Волжский;
Институт синтетических полимерных материалов
им. Н.С. Ениколопова РАН***

В настоящее время обработка полимеров в низкотемпературной плазме является одним из наиболее эффективных и перспективных методов модифицирования свойств поверхности мембран, волокон,

полимеров медицинского назначения, а также получения тонкослойных покрытий различной химической природы [1,2].

Важной особенностью процесса плазмохимической модификации полимерных материалов, определяющей особый интерес к этому методу, является то, что изменениям подвергается только обрабатываемая поверхность материала и очень тонкий приповерхностный слой, толщина которого, по разным оценкам, составляет от 100Å до нескольких микрон. Воздействие плазмы на поверхность полимера позволяет изменять, в основном, его контактные свойства (смачиваемость, адгезия, проницаемость, биосовместимость и т.п.) [3].

В данной работе изучена возможность модификации поверхности непредельных каучуков под воздействием разряда постоянного тока.

Образцами для исследований служили пленки хлорированного натурального каучука (ХНК) марки CR-20 толщиной ~ 100 мкм. Часть образцов была модифицирована путём озонирования по методике, подробно описанной в [4]. Модифицирование в тлеющем разряде постоянного тока проводили на вакуумной плазмохимической установке согласно методике, изложенной в [5].

Свойства поверхности характеризовали величинами краевых углов смачивания (θ) по двум рабочим жидкостям – деионизованной воде и глицерину (погрешность $\pm 1^\circ$). Расчеты работы адгезии (W_a), полной поверхностной энергии (γ), ее полярного (γ^p) и дисперсионного (γ^d) компонентов проводили по методике [6], используя величины θ , полученные экспериментально. Результаты, полученные в ходе исследования, показывают, что поверхность пленок исходного каучука является гидрофобной, а озонирование позволяет получить значения $\theta_{\text{вода}}$, характерные для границы гидрофильности [7]. Воздействие плазмы как на CR-20, так и на каучук после озонирования, приводит к существенному уменьшению θ по воде и глицерину, значительному возрастанию работы адгезии, полной поверхностной энергии и преимущественному увеличению ее полярного компонента. Поверхность образцов каучука становится гидрофильной. Для модифицированного в плазме CR-20 наблюдается снижение краевого угла смачивания по воде с 87 до 14° , рост полной поверхностной энергии \sim в 3 раза и увеличение полярного компонента в $7,8$ раза по сравнению с исходным каучуком. Полученные результаты свидетельствуют о гидрофильном характере поверхности образцов, модифицированных в плазме и существенном

улучшении их контактных свойств. Изучение структуры поверхности было проведено методом Фурье-ИК-спектроскопии.

Таким образом, показано, что обработка в плазме каучука CR-20 (а также предварительно озонированного) приводит к заметному улучшению контактных свойств поверхности образцов и увеличению их поверхностной энергии, в том числе ее полярного компонента.

Научные исследования проведены при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы: соглашение на предоставление гранта № 14.В37.21.0837 «Разработка адгезионно-активных композиций на основе элементоорганических полимеров и виниловых мономеров».

Литература

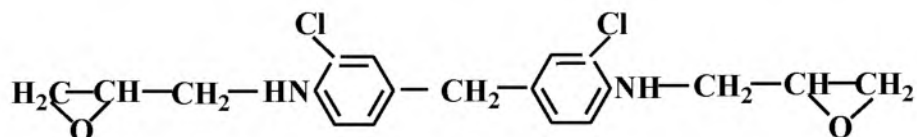
1. Гильман А.Б. Воздействие низкотемпературной плазмы как эффективный метод модификации поверхности полимерных материалов // Химия высоких энергий. - 2003. - Т. 37. - № 1. - С. 22-28.
2. Ясуда Х. Полимеризация в плазме/Х.Ясуда.- М.: Мир, 1988. - 374с.
3. Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Вводный том IV. Под ред. Фортова В. Е. – М.: МАИК «НАУКА/ИНТЕРПЕРИОДИКА».- 2000. - С. 386- 404.
4. В. Ф. Каблов, Н. А. Кейбал, С. Н. Бондаренко, Д. А. Провоторова. Озонирование хлорированного натурального каучука и разработка клеёв на его основе //Клеи. Герметики. Технологии. -2012. -№ 1.- С.24-26.
5. Гильман А. Б., Драчев А. И., Кузнецов А. А., Лопухова Г. В., Потапов В. К. Воздействие разряда постоянного тока на свойства и структуру полиимидных пленок // Химия высоких энергий. - 1997. - Т. 31. - № 2. - С. 141-145.
6. Wu, S. Polymer Interfaces and Adhesion - N.Y.: Marcel Dekker, 1982. - P. 152.
7. Wade W.L., Mannuone R.J., Binder M. Surface properties of commercial polymer films following various gas plasma treatments / // J. Appl. Polym. Sci. -1991. - V. 43. - № 9. - P. 1589-1591.

Одноупаковочные теплостойкие клеевые эпоксидные композиции с латентными системами отверждения

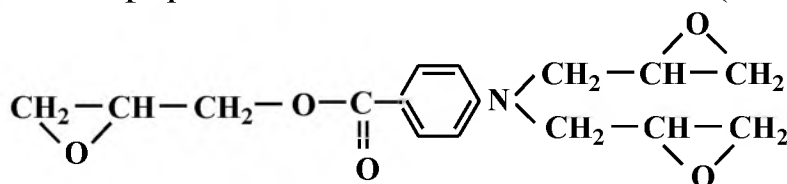
М. С. Федосеев, Л. Ф. Державинская (msfedoseev@mail.ru),
Институт технической химии УрО РАН, г. Пермь

Клеевые композиции с латентными системами отверждения представляют интерес для тех областей техники, где возникает необходимость в технологии существенно увеличить их жизнеспособность при изготовлении и хранении за счет латентности отвердителей и быстро их отверждать при склеивании материалов при повышенных температурах. В качестве латентных отвердителей эпоксидных смол наиболее широкое распространение получили комплексы аминов с трехфтористым бором. Однако известные клеи такого рода не являются теплостойкими, что ограничивает их применение [1]. Предлагается новый подход при создании теплостойких одноупаковочных клеевых композиций. Сущность его заключается в том, что латентная система отверждения включена в специально синтезированный олигомер, что позволяет полностью исключить применение отвердителей и создавать новые клеевые одноупаковочные композиции.

Для этой цели были синтезированы новые эпоксидные олигомеры – 4,4'-бис(глицидиламино)-3,3'-дихлордифенилметан и триглицидиловый эфир п-аминобензойной кислоты, обладающие способностью сохранять свои первоначальные свойства при комнатной температуре длительное время (90 суток) и отверждаться при повышенной температуре (150-160°C) до сетчатого теплостойкого полимерного материала [2-4]. Формулы олигомеров приведены ниже: 4,4'-бис(глицидиламино)-3,3'-дихлордифенилметан (ЭСОД):



триглицидиловый эфир п-аминобензойной кислоты (ТГЭ-АБК):



Методами ДСК и ИК-спектроскопии изучена кинетика отверждения олигомеров, определены температурные области реакций самоотверждения, тепловые эффекты и энергии активации. Изготовлены образцы полимеров и определены физико-механические и термомеханические свойства в широком температурном диапазоне. Полученные олигомеры при отверждении обладают хорошей прочностью и деформативностью и высокими адгезионными свойствами к алюминию и углепластикам (табл.) [5-6].

Таблица. Прочность клеевых соединений на сдвиг

Олигомер	Температура испытаний, °С	Адгезия к алюминию σ , МПа	K	Адгезия к углепластику σ , МПа	K
ЭСОД	25	14	0,7	27	0,7
	150	10		19	
ТГЭ-АБК	25	13	0,9	-	
	150	12		-	

Коэффициент теплостойкости клеевых соединений (отношение прочностей склеивания при 150 и 25°С) составляет 0,7 – 0,9.

Новые латентные эпоксидные олигомеры и клеевые соединения на их основе могут быть востребованы в современной технике и технологиях склеивания различных материалов.

Литература

1. Поциус А. Клеи, адгезия, технологии склеивания. Санкт-Петерб.: Профессия, 2007. С. 271-272.
2. Федосеев М.С., Державинская Л.Ф., Леус З.Г., Аверкин В.Н. Термоустойчивые влагостойкие полимерные материалы на основе латентного самоотверждающегося олигомера.// Клеи. Герметики. Технологии. 2011. № 1. С. 2-6.
3. Федосеев М. С., Державинская Л.Ф. Одноупаковочные эпоксидные клеи с латентными системами отверждения // Клеи. Герметики. Технологии. 2011. №9. С. 23-26.
4. Патент 2411268 РФ. Федосеев М.С., Державинская Л.Ф., Леус З.Г., Аверкин В.Н. Олигомер 4,4'- бис(глицидиламино) – 3,3'-дихлордифенилметан и полимерное связующее для композиционных материалов на его основе. Опубл. 10.02.2011г. Бюл. №4.

5. Федосеев М.С., Терешатов В.В., Стрельников В.Н., Державинская Л.Ф. Синтез, исследование реакционной способности латентных эпоксидных олигомеров и создание на их основе теплостойких композиционных материалов конструкционного назначения. / Сб. статей II Междунар. Конф. «Техническая химия. От теории к практике». Пермь 2010. Т.3, №3. С.25-34.
6. ГОСТ 14760-69. Клеи Методы определения прочности на сдвиг. М.: Изд-во стандартов, 1968.15с.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (проект 11-03-96006 р_урал_a) и Уральского отделения РАН (проект 12-И-3-2005).

Неотверждаемые герметики на основе этиленпропилендиенового каучука

Ю. Н. Хакимуллин, Р. Ю. Галимзянова, Л. И. Муртазина
(Lysenechka@mail.ru)
ФГБОУ ВПО «КНИТУ», г. Казань

Известно, что благодаря высокому комплексу свойств основное распространение среди неотверждаемых герметиков получили герметики на основе бутилкаучука (БК). Вместе с тем, также известно использование неотверждаемых герметиков на основе этиленпропилендиенового каучука (СКЭПТ).

Композиционные материалы на основе СКЭПТ, в том числе и неотверждаемые герметики на основе СКЭПТ, способны длительно эксплуатироваться в атмосферных условиях, благодаря высокой стойкости к озону, ультрафиолетовому излучению, радиации и термоокислительной деструкции. Это и обуславливает их широкое применение в строительстве, автомобиле- и судостроении и в производстве холодильного оборудования, с целью гидро-, пароизоляции, антикоррозийной защиты поверхностей, а так же вибро- и шумоизоляции.

Следует отметить, что известные неотверждаемые герметики на основе СКЭПТ были разработаны давно и, как правило, не приспособлены для механизированного нанесения.

Изучалось влияние мелов различного происхождения и дисперсности; пластификаторов (индустриальное масло, масло ПН-6,

эпоксидированное масло); технологических (рубракс и нефтеполимерные смолы (НПС) марок С200S, R1100S и НПС марки Б) и различных адгезионных добавок на вязкостные, деформационно-прочностные и адгезионные свойства неотверждаемых герметиков на основе СКЭПТ.

Установленные закономерности позволили разработать неотверждаемые герметики, обладающие высокими деформационно-прочностными свойствами и высокой адгезией к стали, дюралюминию, стеклу, бетону, с регулируемой вязкостью и способные перерабатываться как вручную, так и механизировано.

С учетом полученного комплекса свойств разработанные неотверждаемые герметики на основе СКЭПТ могут быть рекомендованы к использованию для герметизации межпанельных стыков в крупнопанельном, крупноблочном домостроении, при производстве холодильного и электротехнического оборудования и в автомобилестроении.

Новые пленочные материалы на основе полиазометинов

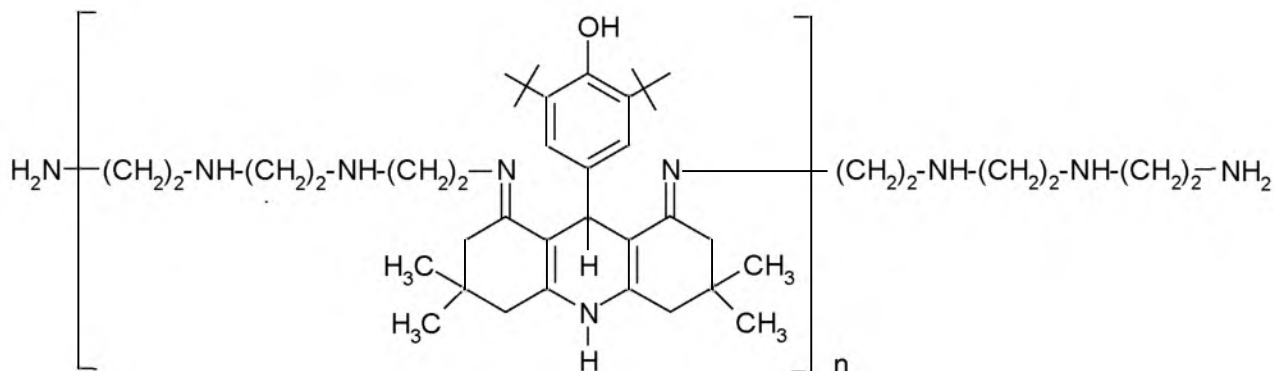
Т. М. Чигорина, А. И. Горбунов (tmchigorina@list.ru)
Северо-Осетинский государственный университет
им. К. Л. Хетагурова», г. Владикавказ

При всем многообразии методов синтеза полиазометинов до сих пор нет универсального метода, особенно в синтезе кетиминов (продуктов конденсации кетонов с аминами) и, особенно, с ди-, три- и полиаминами [1 - 3].

Получены новые полиазометины на основе декагидроакридиндиона, содержащего фрагмент пространственно-затрудненного фенола в основной цепи, и исследованы их основные физико-химические свойства. Возможность синтеза азометинов, основанного на реакции иминного обмена, обусловлена равновесной природой реакций конденсации аминов с карбонильными соединениями. Это превращение особенно целесообразно применять в случае иминов, являющихся производными затрудненных кетонов, которые заведомо с трудом будут вступать в непосредственную конденсацию.

Выявляя особенности протекания реакции конденсации карбонильных соединений с аминами, показано, что в зависимости от

условий проведения реакции конечными продуктами могут быть как олигомерные соединения (метод сплавления компонентов без растворителя), так и более полимеризованные при ультразвуковом воздействии в растворителе. Формула продукта конденсации (полиазометина) подтверждена методами ИК-, ЯМР¹H – спектроскопии и представлена ниже:



Синтез полиазометинов проводили конденсацией декагидроакридиндионов с диаминами в среде пиридина при ультразвуковом облучении (УЗ) реакционного раствора ультразвуком частотой 40 кГц при температуре кипения реакционной смеси. Этим методом при конденсации 9-(3,5-ди-трет.-бутил-4-гидроксифенил)-тетраметилдека-гидроакридиндиона-1,8 с триэтилентерамином в пиридине (облучение N=40кГц, дискретно по 2-3 мин) в течение 3 часов и соответствующей обработке реакционной смеси (разбавление подкисленной водой) был получен твердый продукт с т. пл. 151-152°C.

Получаемые полимеры представляют собой порошкообразные вещества светло-коричневого цвета. По данным динамического термогравиметрического анализа на воздухе температура начала разложения данных веществ достигает 400°C, температура начала деформации составляет 250 – 340°C. Данные ИК - спектрометрии подтверждают наличие характерной для полиазометинов полосы $\nu_{\text{HC=NH}} = 1620 \text{ см}^{-1}$.

Существенным в представляемой реакции конденсации является возможность образования полиазометинов с достаточно высокой молекулярной массой (оцениваемой обычно по значениям вязкости растворов полимеров), что необходимо для реализации свойств полиазометинов и, в первую очередь, способности к образованию покрытий, пленок и волокон.

Литература

1. Николаева Т. Г., Щекотихин Ю. М., Пономарев А.С, Кривенько А. П. Особенности образования декагидроакридин-1,8-дионов на основе соединений ряда 1,3-диоксоциклогексана в различных средах. // ХГС.- 2000. - №4. - С. 475-481.
2. Wiswanathan N, Rawle N.N., Gawad D.H. Reaction of Dimedone Enamines with α -Ketoacid. // J. Chem. Res. Synop. - 1985. - № 8. - P. 244-245.
3. Саусиньш А. Э., Дубур Г.Я., Синтез 1,4-дигидропиридинов в реакциях циклоконденсации (обзор)// ХГС. - 1992. - № 4. - С. 435-467.

Модифицированные эпоксидные клеи

Е. А. Яковлев, А. С. Мостовой, Е. В. Плакунова, Л. Г. Панова
(elena.plakunowa@yandex.ru)

*Энгельсский технологический институт (филиал)
СГТУ им. Гагарина Ю. А.*

Клеящие материалы на основе эпоксидных смол благодаря исключительно интересному сочетанию свойств нашли широкое применение во многих отраслях промышленности.

В настоящее время известны многочисленные эпоксидные клеевые композиции, пригодные для работы в широком интервале температур, обладающие высокой прочностью, длительным сроком службы и удобной технологией применения. Они отверждаются с небольшими усадками как при обычных, так и при повышенных температурах без выделения побочных веществ, образуя продукты с хорошими физико-механическими и диэлектрическими характеристиками и высокой адгезией к металлам и многим неметаллическим материалам [1].

Целью данной работы является разработка эпоксидных клеевых композиций с высокими показателями механических свойств.

Обеспечение комплекса свойств возможно только за счет модификации эпоксидного олигомера. В связи с этим в эпоксидный олигомер ЭД-20 вводили в качестве пластификатора – трихлорэтилфосфат (ТХЭФ). Для отверждения состава применяли полиэтиленполиамин (ПЭПА). В качестве наполнителя в работе использовались полититанаты калия (ПТК), с общей химической формулой

$K_2O \cdot nTiO_2$, представляющие новый вид функциональных материалов для различных областей использования.

Введение в эпоксидную матрицу ПТК в очень малом количестве (0,1 мас. ч.) влияет на структурообразование эпоксидного полимера и структуру отвержденной матрицы [2]. У составов, содержащих ПТК, возрастают устойчивость к изгибу, удару, повышается твердость и КИ. Причем значения КИ (28-29 % об.) соответствуют материалам, относящимся к классу труднообрабатываемых.

Для обеспечения возможности химического взаимодействия минерального наполнителя с полимерной матрицей провели обработку поверхности ПТК γ -аминопропилтриэтоксисиланом (АГМ-9). Введение в эпоксидную матрицу ПТК, модифицированных АГМ-9, повышает устойчивость к изгибающим нагрузкам, к удару и обеспечивает увеличение твердости с 105 до 140 МПа, а также увеличению адгезионного взаимодействия с 17 до 23-24 МПа (табл.1).

Установлено влияние ПТК на устойчивость разработанных эпоксидных составов к действию различных агрессивных сред: к воде, 40% раствору гидроксида натрия, 30% серной кислоте и машинному маслу. Для всех исследованных образцов рассчитаны: коэффициент диффузии, коэффициент сорбции и коэффициент проницаемости химического реагента.

Таблица 1. Физико-механические свойства клеевых составов

Состав композиции, отвержденной 15 масс.ч. ПЭПА, масс.ч	Разрушающее напряжение при изгибе, МПа	Ударная вязкость, кДж/м ²	Твердость по Бринеллю, МПа	Теплостойкость по Вика, °С	Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа
100ЭД-20	17	3	110	70	17
100 ЭД-20 + 30 ТХЭФ	34	8	80	100	24
70 ЭД-20 + 30 ТХЭФ + 0,1 ПТК	55	11	105	126	23
70 ЭД-20 + 30 ТХЭФ + 20 ПТК	27	6	140	131	-
70 ЭД-20 + 30 ТХЭФ + 0,1 ПТК (АГМ-9)	73	16	130	106	23
70 ЭД-20 + 30 ТХЭФ + 20 ПТК (АГМ-9)	38	8	140	115	-

Испытания образцов в соответствии с ГОСТ 12020-72 показывают, что все физико-механические характеристики разработанных клеевых композиций после выдерживания в агрессивной среде снижаются менее чем на 15% (табл.2), что доказывает хорошую устойчивость разработанных составов к исследуемым агрессивным средам.

Таблица 2. Исследование влияния различных агрессивных сред на физико-механические характеристики эпоксидных клеевых композиций

Состав композиции, мас.ч.		Разрушающее напряжение при изгибе, МПа		Ударная вязкость, кДж/м ²		Твердость по Бринеллю, МПа	
70 ЭД-20+ 30 ТХЭФ+ 0,1 ПТК+ 10,5 ПЭПА	H ₂ O	55	50	11	10	105	98
	H ₂ SO ₄		48		9		94
	NaOH		52		10		100
	Машинное масло		52		10		100
70 ЭД-20+ 30 ТХЭФ+ 0,1 ПТК (АГМ-9) + 10,5 ПЭПА	H ₂ O	73	65	16	14	130	118
	H ₂ SO ₄		64		13		112
	NaOH		69		15		125
	Машинное масло		68		15		122

Таким образом, показана возможность использования разработанных эпоксидных композиций в качестве клеев для различных отраслей промышленности.

Литература

1. Кардашов Д.А. Эпоксидные клеи / Д.А.Кардашов. – М.: Химия, 1973. –192 с.
2. Мостовой А.С., Плакунова Е.В., Панова Л.Г. Новые эпоксидные композиции на основе полититанатов калия / // Пластич. массы.-2012. - № 3. - С.33 – 35.



Оборудование для лаборатории и производства

Компания ООО «ТИРИТ» (г. Москва) занимается поставками оборудования более 5 лет. Наш опыт позволяет решать задачи по подбору как простого, так и сложного оборудования. Мы можем Вам предложить как каталожные позиции, так и комплексные проекты, в которых сведено оборудование разных производителей. Наши специалисты детально прорабатывают каждый проект, и в результате Вы получаете то, что Вам действительно нужно.

В настоящий момент мы специализируемся на оборудовании для химической отрасли, в частности, синтез полимеров и компаундов, исследование катализаторов, производство малотоннажной химии и т.п. Кроме того, мы работаем с производителями фармацевтических препаратов, косметики, пищевых продуктов, лакокрасочных материалов и прочее.

Компания ТИРИТ предлагает широкий спектр современного лабораторного и производственного оборудования от ведущих европейских и американских производителей. По ряду позиций наша фирма является эксклюзивным поставщиком на территории России и стран СНГ. Мы стремимся дополнять нашу линейку оборудования новым интересными востребованными позициями.

- Анализаторы стабильности эмульсий и суспензий
- Анализаторы точки плавления
- Анализатор пены
- Диспергаторы лабораторные и промышленные
- Дистилляционные установки
- Гомогенизаторы высокого давления
- Испарители роторные и пленочные
- Камеры испытательные
- Камеры климатические
- Мельницы и блендеры
- Мешалки верхнеприводные и магнитные
- Насосы дозирующие и перекачивающие
- Насосы вакуумные

- Нутч-фильтры, друк-фильтры
- Печи высокотемпературные
- Реакционный калориметр
- Реакторы стеклянные, металлические, эмалированные
- Реакторы высокого давления
- Реакторы проточные
- Сушки лабораторные и промышленные
- Тензиометры, приборы для измерения краевого угла
- Термостаты и криостаты
- Центрифуги фильтрующие
- Шкафы сушильные
- Шланги лабораторные
- Экстракторы

Компания ТИРИТ зарегистрирована на электронных площадках Сбербанк-АСТ, РосЭлТорг, АКД, Фабрикант, для участия в электронных торгах, проводимых государственными учебными и исследовательскими институтами.

Офис компании расположен в Москве, но мы работаем со всеми регионами России, а также осуществляем поставки в Белоруссию и Казахстан. Технические специалисты ТИРИТ, прошедшие стажировку у производителей, выезжают на запуск и обучение персонала. Кроме того, наши клиенты могут получить поддержку или консультацию по телефону или электронной почте. На все поставляемое оборудование предоставляется гарантия, мы также осуществляем послегарантийную поддержку. Ремонт оборудования, в случае необходимости, производится в сервисном центре в Москве.

Компания ТИРИТ принимает участие в выставках (Аналитика, Химия, Фармтех и др.), на которых можно увидеть оборудование, напрямую пообщаться со специалистами, взять тематические каталоги. Электронную версию каталогов можно загрузить на нашем сайте, как правило, каталоги обновляются перед выставками. Мы также рассылаем печатные версии каталогов нашим потенциальным покупателям.

Наш коллектив - это команда профессионалов, всегда готовых оказать содействие при решении Ваших задач. Нашу компанию характеризуют индивидуальный подход к клиентам, надежность и четкость в работе, ценовая политика, согласованная с зарубежными производителями.

NETZSCH Pumpen & Systeme GmbH –

ведущий мировой производитель одновинтовых
(эксцентриково-шнековых) насосов

Насосы **NETZSCH** особенно хорошо перекачивают вязкие, абразивные и любые химически-активные вещества. Наши насосы бывают различных модификаций:

- стандартные горизонтальные,
- шнековые с входной воронкой для высоковязких и плотных веществ,
- вертикальные полупогружные для опорожнения бочек и резервуаров,
- дозирующие
- с регулируемой производительностью.

В промышленном производстве насосы **NETZSCH** применяются для перекачки следующих веществ:

1) Химическая и нефтехимическая промышленность.

- кислоты, щелочи, остаточные продукты, шламы любого состава, включая нефтешлам, неразогретый мазут, нефть, буровой раствор, масла, консистентные смазки, сточные воды, вязкие пасты, эмульсии, клеи.

2) Лакокрасочная промышленность.

- лаки, краски, растворители, связывающие вещества, шпатлевки.

3) Целлюлозно-бумажная промышленность.

- бумажная пульпа, дозирование хим. реагентов, крахмал, квасцы, древесная масса до 22% абсолютной сухости, меловальная паста, краски, клеи, известковое молоко, сточные воды.

4) Керамическая промышленность.

- фарфоровый и глиняный шликер, шамот, глинозем, глазури, известковый шлам, отливочные массы, железоокисный шлам, отработанный сульфидный щелок.

5) Косметическая промышленность.

- мыла, сырьевые продукты для производства мыла, мази кремы, зубная паста, полупродукты, исходные продукты, щелочные растворы, пасты.

6) Лаборатории.

- перекачка и дозировка самых малых количеств веществ. Например: кислоты, щелочи, пасты, эмульсии.

7) Горная промышленность.

- рудничные воды любого состава, углекислая паста, флотационный шлам, прочие шламы и суспензии, известковое молоко, взрывчатые вещества, сточные воды.

Все насосы **NETZSCH** сертифицированы в России и имеют разрешение Ростехнадзора и ГОСТ Р.



Эти приборы необходимы для контроля качества, разработки и создания новых материалов и технологий

Приборы термического анализа: дифференциальные сканирующие калориметры (ДСК), термогравиметрические анализаторы (ТГА), термомеханические анализаторы (ТМА), динамические механические анализаторы (ДМА), синхронные термические анализаторы (СТА), сопряжение с Фурье ИК-и/или масс-спектрометрами; приборы определения температуропроводности и теплопроводности позволяют определять в соответствии с международными стандартами ISO, ASTM, DIN:

- температуры и теплоты фазовых переходов (переходы стеклования, плавления, кристаллизации, пост-кристаллизации, эффекты релаксации и т.п.), теплоемкость, степень кристалличности, термическую стабильность, кинетику процессов;
- состав, стадии разложения, содержание связующих компонентов, пластификаторов и т.д.;
- качественный и количественный состав выделяющихся веществ (например, при десорбции, разложении, дегидратации);
- механические свойства под воздействием температуры, времени, различных сред;
- температуропроводность и теплопроводность.

А также оптимизировать технологические процессы, учитывая качество поставляемого сырья и изменение условий производства с использованием специализированного программного обеспечения NETZSCH Thermokinetics.



NETZSCH

Представительство
NETZSCH-Gerätebau GmbH
119313, Россия, Москва,
Ленинский пр-т, 95 А, оф. 635, 641

Тел.: (495) 936-26-26
Тел.: (985) 760-35-57
Тел./факс: (499) 132-47-00
e-mail: ngb@netzsch.ru
<http://www.ngb-ta.ru>

Дифференциальный термический анализ (ДТА) • Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) • Реакционная адiabатическая калориметрия
Термогравиметрический анализ (ТГА) • Дилатометрия • Термомеханический анализ (ТМА) • Динамический механический анализ (ДМА)
Синхронный термический анализ (СТА) • Температуропроводность • Температуропроводность • Тестирование опнулеров



НИИ ПОЛИМЕРОВ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ

«НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ ХИМИИ
И ТЕХНОЛОГИИ ПОЛИМЕРОВ
ИМЕНИ АКАДЕМИКА В. А. КАРГИНА
С ОПЫТНЫМ ЗАВОДОМ»

ФГУП «НИИ полимеров» - один из ведущих отраслевых институтов страны, разрабатывает технологии процессов полимеризации (мет)акрилатов, винилхлорида, винилацетата, переработки поли(мет)акрилатов, поливинилхлорида, полиолефинов и других полимеров, выпускает композиции на основе различных полимеров. Опытный завод института выпускает более 1500 марок малотоннажных химических продуктов: продукты органического синтеза, полимерные клеи, герметики марок «Анатерм»®, «Унигерм»®, ПВХ-материалы и др. «НИИ полимеров» - единственный в России разработчик технологий получения органических стекол для авиации, а в последние годы - и ведущий производитель авиационного стекла.

ISBN 978-5-93530-393-8



9 785935 303938

ФГУП «Научно-исследовательский институт химии и технологии полимеров имени академика В.А. Каргина с опытным заводом»

606000, Нижегородская область, г. Дзержинск,
Тел. (8313) 25-50-00, 27-10-63,
факс (8313)26-15-64
e-mail: niip@kis.ru
www.nicp.ru