

**АО «НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ ХИМИИ
И ТЕХНОЛОГИИ ПОЛИМЕРОВ ИМЕНИ АКАДЕМИКА
В. А. КАРГИНА С ОПЫТНЫМ ЗАВОДОМ»**

СБОРНИК ТРУДОВ

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

11-13 сентября 2019 года

Нижний Новгород

2019

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

Сборник трудов. Тезисы докладов III Международной научно-технической конференции «Современные достижения в области клеев и герметиков: материалы, сырье, технологии» – Н. Новгород: Гладкова О.В., 2019. –255 с.
ISBN 978-5-93530-504-8

Редакционная коллегия:

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

В сборнике опубликованы тезисы докладов, представленных на III Международной конференции «Современные достижения в области клеев и герметиков: материалы, сырьё, технологии». Приводятся результаты исследований и разработок по направлениям: современные тенденции и научные исследования в области создания клеевых и герметизирующих материалов на основе эпоксидных, уретановых, акриловых и др. соединений; новое в технологии получения и применения адгезионных материалов; исследования в области синтеза мономеров, олигомеров и (со)полимеров для адгезивов; синтез и модификация свойств отвердителей, наполнителей, пластификаторов и др. добавок для получения клеев и герметиков, перспективы их производства, в т. ч. на российском сырье; современные приборы и методы исследований полимерных материалов.

Информационную поддержку конференции оказывают журналы: «Клеи. Герметики. Технологии», «Пластические массы», «Полимерные материалы», «Крепёж, клеи, инструмент и ...».

Спонсоры конференции: ТПК «Фолипласт» (Нижний Новгород), «Контроль качества» (Санкт-Петербург), Московское представительство фирмы NETZSCH – Gerätebau GmbH (Germany), Московское представительство компании INTERTECH Corporation (USA), «Интелтест» (Москва), «Энергоэффект» (Дзержинск), НПФ «Адгезив» (Владимир), Компания «Vostik Russia» (Москва), «Компания ХОМА» (Москва), Ассоциация Производителей Клеев и Герметиков (Москва).

ISBN 978-5-93530-504-8

© Авторы статей, 2019

© Оформление. ИП Гладкова О.В., 2019

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

Председатель:

А. А. Берлин, академик РАН, Москва, Россия

Заместители председателя:

В. П. Луконин, д. т. н., профессор, Дзержинск, Россия

А. П. Петрова, д. т. н., профессор, Москва, Россия

Члены программного комитета:

Л. Б. Бойнович, академик РАН, Москва, Россия

М. А. Ваниев, д. т. н., Волгоград, Россия

С. Н. Гладких, к. х. н., Королев, Россия

Д. Ф. Гришин, член-корр. РАН, Н. Новгород, Россия

М. Д. Ибрагимова, д. х. н., профессор, Баку, Азербайджан

Э. Т. Крутько, д. т. н., профессор, Минск, Беларусь

В. Б. Литвинов, д. т. н., профессор, Москва, Россия

Л. Р. Люсова, д. т. н., профессор, Москва, Россия

Г. В. Малышева, д.т.н., профессор, Москва, Россия

В. Ф. Строганов, д. х. н., профессор, Казань, Россия

А. И. Вальдман, Ph.D., Ор-Йехуда, Израиль

ОРГКОМИТЕТ

Председатель

К. В. Ширшин, д. х. н.

Ученый секретарь

И. И. Козлова, к. х. н.

Члены оргкомитета

Д. А. Аронович, к. х. н.

П. В. Корниенко, к. х. н.

Н.А. Лисовцева, к. х. н.

З. С. Хамидулова, к. х. н.

Е. А. Гаранина

С. В. Магачева

Е. А. Куварина

О. Ф. Савина

СОДЕРЖАНИЕ
ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

1. НИИ полимеров - 70 лет
Козлова И.И., Луконин В.П. 14
2. Новые разработки НИИ полимеров
Ширшин К.В., Луконин В.П. 30
3. Фундаментальные проблемы адгезионных взаимодействий
в полимерных системах
Чалых А. Е. 35
4. Направления работ в области клеящих материалов
авиационного назначения
Петрова А.А., Лукина Н.Ф., Исаев А.Ю., Мухаметов Р.Р. 46
5. Разработки НИИ полимеров в области реакционноспособных
адгезивов
Хамидулова З.С., Аронович Д.А., Мурох А.Ф., Ширшин К.В. 51
6. Рынок клеев и герметивов в России и мире
Краснова Е.Ю. 55
7. Физико-химические основы создания медицинского клея
нового поколения
*Сторожок Н.М., Щукин М.Р., Леонтьева К.А., Сторожок И.А.,
Муратов К.Р.* 57
8. Развитие направления «эластомерные клеи» на кафедре химии
и технологии переработки эластомеров им. Ф. Ф. Кошелева
ИТХТ им М. В. Ломоносова РТУ-МИРЭА
Люсова Л.Р. 59
9. Эффекты синергизма в эластомерных адгезионных
композициях
Наумова Ю.А. 60
10. Ионно-жидкостные акриловые мономеры, полимеры,
сополимеры на их основе
Ибрагимова М.Д., Абдуллаева Ф.М., Пашаева З.Н. 62

11. Достижения в области эпоксидных адгезивов с повышенной терлостойкостью (по материалам журнала «Клеи, герметики, технологии») 63
Гладких С.В.
12. High thermostable silicate - polymer adhesives based on OASS and application in Military Industry 66
 Oleg L. Figovsky
13. Адгезионные свойства эпоксидных полимеров, модифицированных различными термопластами и их смесями 68
Горбунова И.Ю., Кербер М.Л.
14. Олигоаминофенилены и их производные – структурирующие модификаторы олигомерно-полимерных систем функционального назначения 70
Крутько Э.Т., Грачек В.И., Вишнеvский К.В.
15. Novel method for production of cyanoacrylate monomers 72
Vladimir Tchaplinski
16. Мирoвые тенденции развития конструкционных акриловых адгезивов 74
Аронович Д.А.

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

17. Конструкционные термостойкие клеи для авиакосмической отрасли 82
Аристов В.Ф., Кошелева О.К.
18. Одноупаковочные клеи конструкционного назначения 84
Гараева Г.Р., Вялов А.И., Мартынова Р.Р., Белинский М.А.
19. Разработка полиуретановых токопроводящих клеев 86
Гладких С.Н., Мухонад Т.В., Люсова Л.Р.
20. Использование наночастиц типа «ядро-оболочка» для модификации эпоксидных клеев 88
Кириллов А. Н.
21. Автоматизация выбора клеевого состава при сборке изделий в дизельном двигателестроении 89
Игнатов А.В., Мозгин С.А.

22. Стирольные блок-сополимерные термоэластопласты как основа защитных покрытий
Ильин А.А., Люсова Л.Р., Шибряева Л.С. 91
23. Исследование применимости электрорезистивного и электроемкостного методов контроля адгезивных соединений в машиностроении
Комшин А.С., Масленникова Е.В., Сырицкий А.Б. 93
24. Контроль качества и исследования реологических свойств адгезионных материалов. Выбор надежного оборудования для решения производственных задач
Косова Д.А., Соколов А.В. 95
25. Разработка адгезионных композиций на основе бутадиен-нитрильных каучуков с комплексом улучшенных технологических и эксплуатационных показателей
Котова С.В. 97
26. 3, 4-полиизопрен как основа адгезионных композиций
Люсова Л.Р., Правада Е.С., Глуховской В.С., Блинов Е.В., Папков В.Н., Земский Д.Н. 99
27. Контроль времени ручного отверждения клеевого слоя диэлькометрическим методом
Масленникова Е.В., Мозгин С.А., Игнатов А.В., Комшин А.С. 100
28. Применение в судостроении клеевых и герметизирующих материалов и проблемы импортозамещения
Матвиенко Ж.В., Сударева Н.Г., Смылова Л.А., Анисимов А.В. 102
29. Оптимизация реологических свойств эпоксидных связующих для изготовления изделий авиационного назначения
Маунг П.П., Малышева Г.В., Марычева А.Н. 103
30. Технологическое обеспечение качества изготовления деталей из композитов методами прямого формования
Нелюб В.А., Марычева А.Н. 106
31. Влияние состава алкоксида как отвердителя на эксплуатационные свойства эпоксидного клея
Пестов А.В., Осипова В.А., Пузырев И.С., Веретенникова И.А., Вичужанин Д.И., Смирнов С.В. 108

32. Модифицирование в низкотемпературной плазме – эффективный метод улучшения адгезии полимеров
Пискарев М.С., Гильман А.Б., Кузнецов А.А. 110
33. Термоотверждаемый акриловый клей высокой прочности
Сивохина О.С., Заитова Н.В., Хамидулова З.С., Шишин К.В. 112
34. Адгезионные полимерные материалы на основе ненасыщенных поликетонов
Сидоров О.И., Евсеев Н.Е., Дубков К.А., Семиколенов С.В., Плешаков Д.В. 115
35. Изучение влияния интенсивности излучения на скорость фотополимеризации УФ-отверждаемых композиций методами фото-ДСК и фото-ДМА
Синеокова О.А., Сивохина О.С., Заитова Н.В. 116
36. Микрогетерогенные политетрауретанэпоксиды для конструкционных клеев холодного отверждения
Слободинюк А.И., Сеничев В.Ю., Макарова М.А., Волкова Е.Р., Савчук А.В. 119
37. Сверхтермостойкие органические клеи для соединения разнородных материалов
Сытов В.В., Никулин В.А. 121
38. Эластомерные клеевые композиции для амортизирующих конструкций
Третьякова Н.А., Абольская И.И., Кондюрин А.Ю. 124
39. Клеи на основе силанмодифицированных полимеров, влияние состава на свойства
Удра С.А. 126
40. Модифицирование герметика марки Виксинт У-2-28НТ аморфным бором
Харитонов Д.В., Анашкина А.А., Моторнова М.С., Цверава В.Г. 128
41. Методика оптимизации режимов отверждения
Чэнь Янъян, Малышева Г.В. 129
42. Исследования переходных слоев в гибридных эластомерных материалах медицинского назначения
Шульгина Е.Н., Наумова Ю.А., Зиненко Д.Ю., Феклисов П.Д. 131

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

43. Влияние молекулярно-массовых характеристик полиольной цепи на свойства олигоуретантиоловых олигомеров и вулканизаторов на их основе
Антипова Е.А., Короткова Н.П., Рассказчиков А.С. 134
44. Двухкомпонентная акриловая композиция для склеивания блочного стекла
Бондаренко Н.А., Горбуля Н.И. 136
45. Полиуретаны как адгезивы для антифрикционных литевых полимерных покрытий
Горайнов Г.И., Пшеницын В.И., Саракуз О.Н. 138
46. Синтез суспензионного полиметилметакрилата в присутствии полимерных поверхностно-активных веществ
Грицкова И.А., Левачев С.М., Ключин Е.С., Гнездилова Н.С., Сацкевич О.А. 140
47. Исследование возможности применения сополимеров на основе бутилметакрилата и N-фенилмалеинимида для создания адгезивных композиций
Данилов В.А., Коляшин О.А., Сорокин А.В., Темникова Н.Е. 141
48. Безотходная технологическая схема производства вспенивающихся полиакрилимидобразующих композиционных материалов
Деревнин И.А., Тушиков А.С., Серегина Т.С., Мендруль В.В., Ивановская Е.В., Дятлов В.А., Лусс А.Л. 142
49. Влияние пластификаторов на адгезионные свойства склеивающих ПВБ пленок
Егоров М.М., Сивова О.А., Тимин М.К., Смирнов В.С. 144
50. Аддукты жирных спиртов по двойной связи этил-2-цианакрилата - временно поверхностно-активные цианакрилатные мономеры и полимеросомы на их основе
Ивановская Е.В., Серегина Т.С., Мендруль В.В., Харитонова В.Г., Деревнин И.А., Дятлов В.А. 145
51. Модификация цианакрилатного клея для склеивания различных субстратов
Кленович О.Н., Аронович Д.А., Хамидулова З.С., Горбуля Н.И., Балашов С.В. 148

52. Регулирование теплостойкости клеев чувствительных к давлению на основе акриловых сополимеров
Клюжин Е.С., Холодова А.А. 150
53. Исследование фракционного состава технического углерода N339 и его влияния на свойства резиновых смесей и резин
Ковалева Л.А., Тарасов М.А., Чернобровкин Н.А. 152
54. Эпоксидные клеевые композиции, модифицированные карбоксилсодержащими арилоксифосфазенами
Коленченко А.А., Чистяков Е.М., Колпинская Н.А. 155
55. Арилоксициклотрифосфазены с функциональными аминогруппами
Колпинская Н.А., Тушиков А.С., Чистяков Е.М. 157
56. Влияние молекулярно-массовых характеристик полиольной цепи на свойства гидроизоляционных полиуретановых материалов
Криушенко С.С., Антипова Е.А., Короткова Н.П., Пинаева О.А. 159
57. Влияние полианилина на адгезию эпоксидных полимерных материалов
Курбатов В.Г., Пугачёва Т.А. 161
58. Получение полиакриловой кислоты - связующего компонента для поликарбоксилатных цементов
Ладилова Н.Ю., Козлова Д.А., Живодеров А.В., Корниенко П.В. 163
59. Особенности синтеза N-морфолиноэтилметакрилата – полифункционального компонента адгезивов
Лёшина М.Н., Живодеров А.В., Ладилова Н.Ю., Макарова Н.Ю., Корниенко П.В., Шишин К.В. 164
60. Получение низковязких сшивающих агентов для адгезивных композиций
Макарова И.Ю., Корниенко П.В., Шишин К.В. 165
61. Исследование циклогексилмалеимида методом высокоэффективной жидкостной хроматографии
Луданова К.С., Курская В.Н., Балашов С.В. 166
62. Оценка качества мономеров метакрилового ряда методом газожидкостной хроматографии
Мальшева А.А., Курская В.Н., Балашов С.В. 168

63. Строение звеньев карбоксиметилцеллюлозы по данным 1D и 2D ЯМР спектроскопии
Мендруль В.В., Цирульников С.А., Серегина Т.С., Ивановская Е.В., Деревнин И.А., Харитонова В.Г., Перегудов А.С., Дятлов В.А. 169
64. Исследование процесса полимеризации эфиров метакриловой кислоты в ионно-жидкостной среде по контролируемому механизму
Пашаева З.Н., Ибрагимова М.Д., Насиров Ф.А., Абдуллаева Ф.М., Юсифзаде Ф.Ю. 171
65. Получение полимерных композиционных биоматериалов, содержащих полицианакрилатные нанокорпускулярные носители с лекарствами
Серегина Т.С., Мендруль В.В., Харитонова В.Г., Деревнин И.А., Ивановская Е.В., Дятлов В.А. 173
66. Возможность модификации акриловых полимерных композиций углеродным наполнителем - шунгитом
Строганов В.Ф., Амельченко М.О. 175
67. Анализ и исследование перспективных направлений применения композиций на основе водорастворимой эпоксигидантоиновой смолы в строительстве
Строганов В.Ф., Мухаметова А.М. 177
68. Создание устойчивых искусственных полимерных суспензий и мелкодисперсных порошков на основе сополимера стирола и α -метилстирола
Стужук А.Н., Горбатов П.С., Грицкова И.А., Ключин Е.С. 179
69. Полиуретановая склеивающая композиция
Устюжанцева Н.А., Мурох А.Ф., Шалагинова И.А., Жукова Г.А. 180
70. Полиуретановые клеи для конструктивных элементов транспортных средств с улучшенными технологическими и эксплуатационными свойствами
Февралев С.А., Логинова С.Е. 183

71. Исследование свойств универсального состава для склеивания и герметизации металлических и неметаллических материалов
Федотов С.А., Махова Е.В., Чумаков М.И., Кондратьева Л.А. 185
72. Склеивающие композиции оптического назначения на основе (мет)акриловых мономеров
Шалагинова И.А., Корниенко П.В., Ширишин К.В. 188
73. 2К ЭП-ПУ клей компании «ХОМА» для фиксации толстослойных резиновых покрытий
Шурыгина Ю.Н., Соколова В.В., Давыдова Н.А. 189

ДОКЛАДЫ ЗАОЧНЫХ УЧАСТНИКОВ

74. Влияние нефтеполимерных смол и наполнителей на свойства неотверждаемых герметиков на основе бутадиен-нитрильного каучука
Ахмедгараева А.Р., Стыценок А.А., Галимзянова Р.Ю., Хакиимуллин Ю.Н. 190
75. Адгезивы для заливочных компаундов на основе гексахлорэтана
Балаева С.М., Беева Д.А., Беев А.А. 192
76. Клеевые материалы на основе полигидроксиэфиров
Беева Д.А., Балаева С.М., Беев А.А. 194
77. Модификация алкидных смол на основе циклогексилглицидиловых эфиров
Будагова Р.Н., Зейналов С.Б., Талыблы И.А., Ходжаев Г.Х. 196
78. Полиакрилаты с регулируемым показателем преломления, получаемые методом «живой» радикальной полимеризации
Ваганов Е.В., Перепелицина Е.О., Грачев В.П., Курочкин С.А. 198
79. Особенности реологического поведения модифицированных битумных вяжущих
Гордеева И.В., Наумова Ю.А. 199
80. Низкомолекулярный полиэтилен - сырье для получения эффективного аппрета в полимерных композициях
Гулиева Г.Н., Аллаhverдиева С.Н., Бекташи С.А., Алханов П.Ш., Джафаров В.Д. 201

81. Некоторые особенности метода испытаний на отслаивание
Евдокимов Ю.М., Комраков П.В., Герасимова И.Н. 203
82. Синтез п-аминосалицилата олигогексаметиленгуанидина и его химическое взаимодействие с эпоксидными олигомерами
Жаворонок Е.С., Сенчихин И.Н., Седишев И.П., Косакович Е.О. 205
83. Актуальные вопросы развития автоматизированных технологий адгезивной сборки многослойных изделий переменного сечения
Игнатов А.В., Субханкулов Р.М. 206
84. Эпоксиуретаны на основе N-глицидил-N-(β-оксиэтил)анилина
Карат Л.Д., Стрельцов В.И., Калинин А.С., Нарижная О.Н., Самойлова Е.Э. 208
85. Глицидиловые эфиры ацилированных амидодиолов
Карат Л.Д., Стрельцов В.И., Нарижная О.Н., Самойлова Е.Э. 209
86. Выбор наполнителей для создания полимерных покрытий рабочего оборудования дорожных машин
Карташова В.В., Баурова Н.И. 210
87. Требования к клеевым материалам, используемым для создания клеесварных соединений в условиях Арктики
Коноплин А.Ю., Баурова Н.И. 213
88. Исследование процесса получения полилактида из бутилового эфира молочной кислоты
Костромитина А.В., Дружинина Ю.А., Красных Е.Л. 215
89. Поливиниловый спирт (пвс) как модификатор и стабилизатор красочной композиции с кф-олигомерами
Папулова Г.Н. 217
90. Исследование адгезионной прочности полимер-песчаного композита и древесины
Стородубцева Т.Н., Аксомитный А.А. 219
91. Моделирование физико-механических свойств древесного полимер-песчаного композиционного материала
Стородубцева Т.Н. 222
92. Синтез полифункциональных метакрилатов для фотоотверждаемых адгезионных систем
Суровцев М.А., Курочкин А.А. 227

93. Исследования свойств защитных покрытий кварцевого оптического волокна из разработанных УФ-отверждаемых акриловых композиций <i>Тарасов Д.А., Овчинникова И.А.</i>	229
94. Устойчивость фотоотверждаемого клея Permabond UV630 в воде и обеззараживающих растворах гипохлорита натрия <i>Тупик А.Н., Лукашенко Т.А.</i>	231
95. Полимерные клеи на основе безизоцианатных эпоксиуретанов <i>Филипович А.Ю., Гудзенко Н.В., Грищенко В.К., Баранцова А.В., Бусько Н.А., Шевченко В.В.</i>	233
96. Исследование возможности получения новых соединений из 2-цианакрилатных адгезивов для получения микрокапсул <i>Харитонов В.Г., Серегина Т.С., Деревнин И.А., Ивановская Е.В., Мендруль В.В., Дятлов В.А., Лусс А.Л.</i>	235
97. Контроль формирования наночастиц серебра в эпоксидных олигомерах методом рефрактометрии <i>Хасанова Р.Р., Жаворонок Е.С., Сенчихин И.Н.</i>	237
98. Влияние взаимодействия частиц дисперсных компонентов и режимов течения на реологические свойства полимерной композиции <i>Целищев Ю.Г., Ухин К.О., Вальцифер И.В.</i>	239
99. Разработка и исследование кремнийорганических композиций, модифицированных QM-смолами <i>Чигорина Т.М.</i>	241
100 О целесообразности использования аппаратов вихревого слоя для изготовления клеевых материалов <i>Шварев Р.Р., Войтович В. А., Захарычев Е. А., Карт М. А.</i>	244
Рекламные материалы спонсоров конференции	245

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

НИИ полимеров – 70 лет

И.И. Козлова (*kozlova@nicpr.ru*), В.П. Луконин

АО «НИИ полимеров», г. Дзержинск

НИИ химии и технологии полимеров имени академика В. А. Каргина с опытным заводом - один из ведущих отраслевых институтов страны. В институте разрабатываются наукоёмкие технологии и уникальные полимерные материалы.

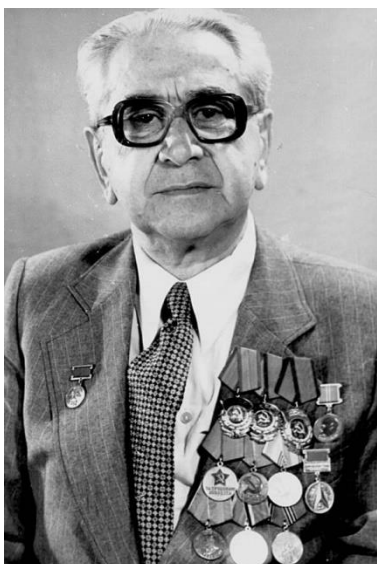
История НИИ полимеров неразрывно связана с историей московского НИИ органической химии и технологии (ГосНИИОХТ), а также с двумя химическими заводами Дзержинска: «Рулон» (позднее «Оргстекло»), который в военное время освоил выпуск прозрачной авиационной брони и органического стекла для остекления боевых самолётов, и «Заводстрой» (позднее «Капролактам»), выпускавшим во время войны боевые отравляющие вещества.

В 1946 году учеными ГосНИИОХТ впервые в мировой практике был внедрен в промышленность процесс получения синильной кислоты из метана и аммиака, в результате чего было создано крупное промышленное автоматизированное производство этой кислоты. На его основе, в свою очередь, был создан ряд производств важнейших химических продуктов, в том числе производства метилметакрилата (ММА) и органического стекла на заводе «Рулон». Их выпуск обеспечил развитие сверхзвуковой авиации, бронированной и другой техники. К решению задачи получения заводом «Рулон» термостойких и стойких к поверхностному растрескиванию органических стёкол отраслевым министерством был привлечен Валентин Алексеевич Каргин (1907-1969, академик АН СССР с 1953 г.).



Академик В. А. Каргин

По инициативе В. А. Каргина при заводе «Рулон» приказом Минхимпрома от 5 сентября 1949 года была организована лаборатория № 10 ГосНИИОХТ, выделенная в отдельную структурную единицу. С этого дня началась история НИИ полимеров. Количество сотрудников лаборатории составляло 39 человек, все они были переведены с завода «Рулон». Руководителем был назначен инженер завода Р. Я. Хвиливицкий.



Р. Я. Хвиливицкий

Вместе с ним в штат лаборатории были переведены инженеры Яновский Д. М. и Токарева Н. А., химики Шапошникова Р. С., Слепцова О. М., Макаров Ю. А., Чекмодеева И. В., Кашеварова Ю. А., Любимова В. В.

Рафаил Яковлевич Хвиливицкий (1914-1988) родился в Санкт-Петербурге в семье врача. После окончания с отличием технологического института в 1938 году работал сначала в Ленинградском НИИ пластмасс, затем - на знаменитом Кировском заводе.

В начале 1941 года Р. Я. Хвиливицкого направляют в Дзержинск на завод «Рулон» для организации выпуска пуленепробиваемого стекла. До окончания войны он остаётся на заводе, а затем и навсегда в Дзержинске.

За разработку конструкции авиационной брони и организацию в военное время её производства Р. Я. Хвиливицкому в числе группы специалистов завода в 1946 году была присуждена Сталинская премия. До конца своих дней он трудился в НИИ полимеров.

В составе лаборатории № 10 были организованы 4 сектора: синтеза мономеров, полимеризации (сектор занимался полимеризацией ММА и модификацией ПММА), изделий прозрачной брони и испытаний. Опытные работы проводились в цехах завода «Рулон».

В октябре 1951 года постановлением правительства лаборатория была реорганизована в «отдел С» ГосНИИОХТ с собственной опытной базой. Отдел состоял из четырех лабораторий, которыми руководили Н. А. Гольдберг (лаборатория оргстёкол и синтеза), Р. Я. Хвиливицкий (лаборатория изделий прозрачной брони), Д. М. Яновский (лаборатория испытаний) и О. А. Колмаков (лаборатория опытных работ). В 1952 году в «отделе С» была организована научно-техническая библиотека.



М. А. Рубцов

В 1953 году руководителем «отдела С» был назначен Михаил Алексеевич Рубцов (1913-1996). В военные годы он был начальником цеха на заводе «Рулон» и участвовал в организации производства листового органического стекла.

Кроме уже перечисленных руководителей и специалистов в «отделе С» с первых лет его создания работали специалисты завода «Рулон» военных и послевоенных лет: И. Г. Сумин, Е. М. Лукина, А. А. Гололобова, А. М. Сенюшева, Н. М. Осокина, Л. М. Белопольский.

В первые годы деятельности «отдела С» его часто посещали и консультировали специалисты московской головной организации А. Я. Якубович и Л. П. Михайловский.

В 1951 году на территории «Заводстроя» был создан ещё один филиал ГосНИИОХТ, которому было поручено курирование производства поливинилхлорида (ПВХ). Директором филиала был назначен специалист «Заводстроя» Николай Сергеевич Навроцкий.

Научные коллективы «отдела С» и филиала на «Заводстрое» укомплектовывались выпускниками вузов Москвы, Ленинграда, Горького, Воронежа, Ярославля, Харькова. Многие из них становились руководителями подразделений, кандидатами и докторами наук.



Н. С. Навроцкий

Среди них были участники Великой Отечественной войны В. С. Этлис, Л. Н. Гробов, Б. П. Штаркман, Л. И. Ефимов, А. И. Кириллов, молодые специалисты Ю. В. Овчинников, Е. Н. Зильберман, Б. Ф. Теплов, А. Е. Куликова, Н. А. Окладнов, И. В. Чекмодеева, С. В. Светозарский, Л. В. Ступень, Т. С. Молова, В. Л. Балакирская, Е. М. Переплётчикова, В. Р. и И. М. Лихтеровы, С. Б. Мейман, К. И. Грובה, Н. М. Тепляков, Н. Р. Литвинов.

В филиале было 3 лаборатории: лаборатории синтеза ПВХ и сополимеров винилхлорида (ВХ), которыми руководили специалисты ГосНИИОХТ, и лаборатория органического синтеза, которой руководил работавший непосредственно в филиале В. С. Этлис. Через два года к ним добавилась лаборатория физико-химических и аналитических исследований, которую возглавил С. С. Дубов. С момента создания филиала в нём была собственная опытная установка по синтезу ПВХ и сополимеров ВХ.

Лаборатории филиала занимались в те годы вопросами повышения качества выпускаемого ПВХ, сокращения времени полимеризации ВХ, стабилизации ПВХ, исследованием полимеризации ВХ в суспензии и эмульсии, а также сополимеризацией ВХ с другими мономерами.

Позднее лаборатория синтеза ПВХ и сополимеров винилхлорида (ВХ) была разделена на три лаборатории: разработками технологий получения марок суспензионного ПВХ руководил Е. П. Шварев; эмульсионного, а затем и микросуспензионного ПВХ - А. И. Кириллов; сополимеров ВХ – Д. М. Яновский.

В 1960-е годы были организованы две лаборатории под руководством В. М. Ульянова и Э. П. Рыбкина. Сотрудники этих лабораторий разрабатывали исходные данные для проектирования промышленных производств ПВХ, совершенствовали процессы и оборудование для производства различных марок ПВХ.

В лаборатории органического синтеза разрабатывали технологии синтеза мономеров и функциональных добавок для процессов полимеризации.

Впоследствии в лаборатории был разработан и внедрен в опытное производство ряд материалов для медицины: цианакрилатные клеи, радиопротекторы для терапии онкозаболеваний, препарат для обработки рук медицинского персонала и хирургического поля, мономеры для композитных стоматологических материалов, комплексный полимерный носитель для лекарств пролонгированного действия, полимерные носители для создания биоспецифических сорбентов очистки крови, моющие и дезинфицирующие препараты. Одним из важных направлений лаборатории был синтез мономеров для термостойких органических стекол.

Позднее из этой лаборатории выделились две группы, на основе которых были организованы две новые лаборатории: синтетическая (для оптимизации процесса получения капролактама и синтеза стабилизаторов ПВХ) во главе с Е. Н. Зильберманом и аналитическая во главе с Е. М. Переплётчиковой.

В декабре 1954 года «отдел С» ГосНИИОХТ на территории «Рулона» и филиал ГосНИИОХТ на «Заводстрое» были объединены в единый филиал ГосНИИОХТ, директором которого становится Н. С. Навроцкий, проработавший в этой должности до 1964 года.

В это же время в МГУ появилась кафедра полимеров, которую возглавил академик В. А. Каргин. Студенты первого и последующих выпусков кафедры высокомолекулярных соединений МГУ проходили в НИИ полимеров производственную практику, здесь же апробировались многие научные идеи. Сотрудничество студентов и преподавателей МГУ и специалистов НИИ полимеров привело к быстрому воплощению результатов фундаментальных исследований в новые

технологические решения. Среди первых выпускников и студентов-дипломников кафедры высокомолекулярных соединений 1956 года были будущие академики В. А. Кабанов, Н. А. Платэ и Н. Ф. Бакеев, ставшие научными консультантами НИИ полимеров после смерти академика В. А. Каргина.

С 1950 года научным консультантом организации становится профессор Альфред Анисимович Берлин (1912-1978), крупнейший ученый в области химии и технологии высокомолекулярных соединений, работавший в то время в ВИАМ, а с 1958 года – в институте химической физики АН СССР (одновременно преподавал в Московском институте тонкой химической технологии имени М. В. Ломоносова).

А. А. Берлин прочёл курс лекций для специалистов института. По его предложению в институте были начаты исследования по синтезу и изучению свойств привитых сополимеров, проведена модификация свойств ПММА за счёт сополимеризации ММА с другими мономерными метакриловыми соединениями, что привело к повышению тепло- и абразивостойкости органических стёкол.

Под руководством А. А. Берлина ученые института в начале 1950-х годов разработали технологию получения нового класса органических соединений на основе мономеров акрилового ряда - олигоэфир-акрилатов (ОЭА), а затем совместно со специалистами завода «Рулон» создали первое в СССР промышленное производство ОЭА. Крупнотоннажные производства ОЭА были созданы также на Дзержинском заводе «Заря» и Новомосковском химкомбинате.

Впоследствии оказалось, что ОЭА – не только лучшие связующие для стеклопластиков, но и незаменимы во многих других областях применения: в лакокрасочной промышленности и полиграфии, в производстве изделий из каучука. Создание производства ОЭА и разработка многих марок продуктов этого класса также дало возможность специалистам института в 1970-х годы использовать их в рецептурах ПВХ-пластизолой и при изготовлении совершенно нового для отечественной промышленности класса продуктов – герметиков анаэробного отверждения (т. е. в отсутствие кислорода воздуха).

Не забывали институт и горьковские - нижегородские ученые. Сотрудничество с «отделом С» в 1953 году начал известный в СССР и



Профессор А. А. Берлин



Академик Г. А. Разуваев

за рубежом специалист по органической химии Григорий Алексеевич Разуваев (1895-1989, академик АН СССР с 1966 г.).

Г. А. Разуваев занимался обучением молодых специалистов института основам эксперимента и началам теоретической органической химии, руководил исследованиями по химии перекисных и металлоорганических соединений, по изучению стереоспецифической полимеризации; по синтезу, реакциям и превращениям гетероциклов и многим другим направлениям.

Другой выдающийся горьковский учёный – профессор Александр Васильевич Рябов (1908-1975), заведующий кафедрой высокомолекулярных соединений, декан химического факультета и директор НИИ химии при ГГУ им. Н. И. Лобачевского консультировал в основном тематику разработки теплостойких авиационных органических стекол.



Профессор А. В. Рябов

Академики В. А. Каргин, В. А. Кабанов, Н. А. Платэ, Н. Ф. Бакеев и Г. А. Разуваев, профессора А. А. Берлин и А. В. Рябов не только содействовали в решении сложнейших научных проблем, но и помогали становлению учёных высокой квалификации из числа специалистов института. Докторские диссертации в 1960-е годы защитили Е. Н. Зильберман, В. С. Этлис и К. С. Минскер; в 1970-е – Б. П. Штаркман, А. П. Синеоков, Ю. В. Овчинников, А. Е. Куликова, С. А. Аржаков, Д. Н. Борт и В. В. Гузеев; в 1980-е - В. М. Ульянов, В. Р. Лихтеров, Л. С. Богуславская, А. И. Дьячков и Г. Ф. Вытнов; в 1991 году - В. А. Фомин.

В 1957 году работавший в ГосНИИОХТ химик-органик А. Я. Якубович (1905-1970) разработал синтез нового фторсодержащего акрилового мономера Э-2, на основе которого было создано новое органическое стекло. Такое стекло по теплостойкости значительно превосходило полиметилметакрилат, что позволило использовать его для остекления новых сверхзвуковых самолётов. В начале 1970-х годов за эту разработку директор института С. А. Аржаков и

специалисты М. А. Рубцов, И. В. Чекмодеева и К. В. Яровых получили Государственную премию СССР.

Для проведения регулярных исследований по переработке полимеров в 1957 году в филиале была создана группа по переработке пластмасс под руководством Бориса Петровича Штаркмана, реорганизованная в 1962 году в лабораторию. В этой группе начинали трудовую деятельность будущие руководители НИИ полимеров – С. А. Аржаков и В. В. Гузеев. Б. П. Штаркман работал в институте с 1957 по 2004 год.



Профессор Б. П. Штаркман

В 1964 году был создан отдел переработки полимеров, состоявший из нескольких лабораторий, которые занимались разработкой и испытанием полимерных композиций.

В начале 1960-х годов по заказу НИИ глазных болезней им. Гельмгольца специалистами института были разработаны специальные прозрачные акриловые материалы, применяемые для изготовления жёстких контактных и очковых линз, глазных хрусталиков, которые нашли широкое применение в клинической практике больниц всех крупных городов Советского Союза.

Примерно в это же время учёными института были разработаны и внедрены две марки зелёного органического стекла для дальтоников водителей автомашин «Запорожец» с ручным управлением.

В 1964 году филиал ГосНИИОХТ был реорганизован в самостоятельный институт - Союзный НИИ хлорорганических продуктов и акрилатов (НИХП). Директором был назначен Сергей Алексеевич Аржаков, который работал в этой должности до 1980 года. Институт получает статус головного отраслевого института.



Профессор С. А. Аржаков

В 1965 году в институте была организована лаборатория кабельных пластикатов во главе с В. В. Гузеевым, начавшая разработки новых полимерных материалов для электротехнической промышленности.

В 1967 году в НИИ полимеров начато создание технологии получения пастообразующего ПВХ, используемого для производства пластизолов, применяемых в различных отраслях промышленности.

В 1968 году, в лаборатории, возглавляемой В. В. Гузеевым, началось создание технологии производства пластизолов на основе ПВХ, в том числе на основе марок, разработанных в институте.

В 1967 году рецептурная лаборатория отдела переработки была разделена на две самостоятельные лаборатории. Одной из них была поручена разработка жёстких ПВХ-материалов, её руководителем стал Л. Н. Малышев, через несколько лет – А. П. Савельев. Другая лаборатория занималась разработкой пластифицированных материалов для различных областей экономики, заведующим лабораторией был назначен Ю. В. Овчинников.

Впоследствии по результатам работ по тематике синтеза и переработки ПВХ и материалов на его основе работ сотрудниками института было создано более 400 изобретений, подготовлено и опубликовано два государственных стандарта [1, 2] и 6 монографий [3-9]. Также было подготовлено 5 монографий с участием сотрудников института по другим тематическим направлениям или общим вопросам химии и технологии полимеров [10-14].

В 1968 году в подчинение НИХП передали Саратовский филиал ГосНИИОХТ, который был филиалом НИИ полимеров в течение 30 лет. Затем он стал самостоятельным институтом, а в 2007 году был ликвидирован.

По инициативе директора института С. А. Аржакова и учеников академика В. А. Каргина - В. А. Кабанова, Н. А. Платэ и Н. Ф. Бакеева - после его смерти приказом Минхимпрома от 23.12.1969 институту было присвоено имя академика В. А. Каргина. Творческий путь В.А.Каргина представлен в публикациях [15, 16].

Приказом Минхимпрома от 07.02.1975 НИХП был переименован в НИИ полимеров им. академика В. А. Каргина с опытным заводом.

В 1970-е годы специалистами института были разработаны акриловые клеи и герметики, поливинилхлоридные пластикаты и пластизолы для Волжского автозавода, что позволило АВТОВАЗу начать выпуск автомобилей с использованием отечественных материалов.

Также были созданы новые полимерные материалы для различных отраслей промышленности: светотехническое оргстекло, прозрачная светостойкая плёнка из ПВХ для растениеводства, ПВХ-композиция для изготовления высокопрочных труб для

горячего водоснабжения и канализации, ПВХ-пластизоли для детских игрушек; акриловые и ПВХ композиции для изделий медицинского назначения; ПВХ-композиции для обуви, в том числе спортивной; композиции на основе акрилатов и ПВХ для изготовления тары и упаковки в пищевой промышленности.

Специалисты института разработали исходные данные для проектирования первого и единственного в СССР производства микросуспензионного ПВХ, используемого в рецептурах пластизолей. Производство было построено в Ивано-Франковской области Украинской ССР и многие годы снабжало полимером производителей искусственных кож, линолеума и товарных пластизолей. Сотрудниками НИИ полимеров также была разработана и внедрена на заводе «Капролактан» технология получения специального вида суспензионного ПВХ - для наполнения пластизолей.

С 1980 по 2007 год руководителем института был Валентин Васильевич Гусев, благодаря которому институт с опытным заводом в сложных условиях переходного периода в конце 1980-х и в 1990-е годы остался целостной организацией, способной решать актуальные научно-технические проблемы и обеспечивать практически все отрасли экономики России наукоемкой малотоннажной продукцией.



Профессор В. В. Гусев

Разработанные и выпускаемые институтом материалы применяются на предприятиях практически всех отраслей народного хозяйства, а результаты научных исследований легли в основу научно-технического сотрудничества института с зарубежными фирмами, начавшегося в этот трудный для экономики страны период.

Специалистами института проводились испытания зарубежных химических продуктов в рецептурах материалов, курируемых институтом, а в 1994 году институт впервые заключил контракт с зарубежной компанией на выполнение научно-исследовательских работ. В результате НИИ полимеров по контракту с американской фирмой H. V. Fuller в период с 1994 по 2000 год разрабатывал различные клеевые материалы для автомобилестроения США – для склеивания деталей из неочищенного от технологической смазки алюминия, полипропилена и дерева. Работы по контракту возглавлял директор

института профессор В. В. Гузеев, ответственными исполнителями работ были кандидаты химических наук З. С. Хамидулова, Д. А. Аронович, Л. М. Шевчук, И. И. Козлова и Г. В. Рыбачук.

С конца 1990-х годов НИИ полимеров также успешно сотрудничает с фирмами Канады, Японии, Южной Кореи, Швейцарии, Франции, Бельгии и других стран, разрабатывая по их заказам новые полимерные материалы.

Заместителями руководителя организации по научной работе в разное время были Е. Е. Рылов, С. А. Аржаков, Л. А. Морозов, Н. Н. Трофимов, А. П. Синеоков (по акрилатам); А. С. Шевляков, Ю. В. Овчинников, В. В. Гузеев, Б. В. Дедков, Э. П. Рыбкин (по ПВХ); В. Б. Мозжухин (по ПВХ, затем и по акрилатам). С 2010 года директором по научным исследованиям и разработкам НИИ полимеров является д. х. н. К. В. Ширшин.

В 2000-е годы специалистами института под руководством к. х. н. Ю. П. Горелова совместно с коллегами из ВИАМ были созданы сополимерные органические стёкла марок ВОС-1, ВОС-2 с теплостойкостью 135 и 145[°]С, соответственно и температурой эксплуатации в условиях одностороннего нагрева до 200[°]С. Сополимерные стекла марок СО-140А и СО-150А, разработанные в 2005-2008 гг., отличаются повышенной устойчивостью к воздействию атмосферных факторов при значениях теплостойкости до 150[°]С и температуры эксплуатации до 230[°]С.

В это же время разработано стекло СО-120С на основе ПММА, предназначенное для получения на его основе ориентированного стекла, соответствующего по своим характеристикам, прежде всего устойчивости к растрескиванию под нагрузкой, современным мировым требованиям, и превосходящего зарубежные аналоги по устойчивости к воздействию повышенных температур.

До сих пор НИИ полимеров является единственным в России разработчиком рецептур и технологий получения органических стекол для авиационного остекления, а в последние годы - и ведущим производителем авиационного стекла. Работы по совершенствованию и созданию новых органических стекол продолжаются, т. к. будущей авиации необходимы экологически безопасные в производстве стёкла для замены стекла на основе Э-2, нужны стёкла для самолётов-невидимок, многие виды стёкол со специальными свойствами.

Традиционными направлениями деятельности НИИ полимеров остаются: разработка и малотоннажное производство органических стекол на основе (со)полимеров ММА; мономеров, олигомеров,

(со)полимеров и композиций для различных областей применения, в том числе водорастворимых технологических смазок марки «Синэрс»; композиционных материалов на основе ПВХ, в том числе кабельных пластикатов и пластизолов; материалов для медицины; клеев, герметиков и компаундов марок «Анатерм» и «Унигерм» на основе (со)полимеров различной химической природы.

С 2008 года институтом руководит профессор Вадим Павлович Луконин. В настоящее время АО «НИИ полимеров» входит в холдинг «РТ-Химкомпозит» государственной корпорации «Ростех».

В 2010-е годы в НИИ полимеров были воссозданы технологии получения новых для института материалов - поливинилацеталей (руководитель разработки - к. х. н. Кобякова Н. К.), барбитуровой и парааминобензойной кислот (руководитель разработки - д. х. н. Фомин В. А.); созданы новые полимерные материалы - фотоотверждаемые адгезивы марки «Квант» (руководитель разработки - к. х. н. Хамидулова З. С.), конструкционные теплостойкие пенопласты - пенополиимиды марки «Акримид» (руководитель разработки - к. х. н. Корниенко П. В.), новые кабельные пластикаты – на основе полиолефинов и ПВХ: тепло- и морозостойкий (руководитель разработок – В. И. Милов).

Перечисленные полимерные материалы, также как и традиционно выпускаемые опытным заводом института, востребованы различными отраслями промышленности.

В 2013 и 2016 годах при активной организационной поддержке членов редколлегии научно-технического журнала «Клеи. Герметики. Технологии» во главе с академиком Александром Александровичем Берлиным институт подготовил и провел в Дзержинске I и II Международную научно-техническую конференцию «Современные достижения в области клеев и герметиков: материалы, сырьё, технологии», а академик А. А. Берлин стал бессменным председателем её Программного комитета.



Профессор В. П. Луконин



Академик А. А. Берлин

Учитывая тематику конференции, авторы хотели бы остановиться подробнее на истории развития в НИИ полимеров направления создания адгезионных полимерных материалов.

Первые исследования по созданию акриловых клеевых и герметизирующих материалов проводились в институте в 1960-е годы. Первым опубликованным результатом исследований стал способ получения адгезива на основе метакриловой кислоты, обладающего шлихтующими свойствами [17].

В конце 1960-х годов в институте проводились работы по созданию липких лент для склеивания субстратов различной химической природы. В результате был изобретен пластифицированный клеевой состав на основе сополимера бутилакрилата с винилацетатом и маслорастворимой фенолформальдегидной смолы [18].

Развитие анаэробных герметиков и клеев, как и адгезионноспособных ПВХ-пластизолей началось в НИИ полимеров с пуском АВТОВАЗа в 1970 году в связи с необходимостью замены импортных полимерных материалов.

Профессор А. А. Берлин был научным руководителем работ по созданию в НИИ полимеров анаэробных клеев и герметиков. Работы по созданию анаэробных адгезивов проводились в трех научно-исследовательских лабораториях, возглавляемых А. П. Синеоковым, И. Г. Суминым и Н. Н. Трофимовым.



Профессор А. П. Синеоков

По тематике анаэробных материалов было получено более 50 авторских свидетельств СССР и патентов РФ и опубликовано более 80 научных статей. Краткая история разработок анаэробных материалов изложена А. П. Синеоковым [19].

В 1999 году сотрудники, принимавшие участие в создании анаэробных материалов, были удостоены звания лауреатов Премии правительства РФ.

Первыми публикациями о создании в институте адгезионноспособных ПВХ-композиций (пластизолей) стали изобретения способа получения пластизоля на основе ПВХ [20] и уплотняющей мастики [21], одним из авторов которых была к. х. н. В. Л. Балакирская, подготовившая впоследствии статью о пластизолях для «Энциклопедии полимеров». В качестве адгезионной добавки в ПВХ-пластизоле [20] была использована эпоксидная смола ЭД-6 с

отвердителем, в уплотняющей мастике [21] - ненасыщенная полиэфирная смола на основе пентаэритрита, предельных двуосновных и непредельных одноосновных кислот. Основные публикации специалистов института по тематике пластизолов перечислены в монографии В. В. Гузеева [9] - научного руководителя разработок адгезионноспособных ПВХ-пластизолов.

Создание по инициативе профессора А. А. Берлина промышленного производства олигоэфиракрилатов [22] и разработка марочного ассортимента продуктов этого класса дало возможность в 1970-е годы испытать их в ПВХ-пластизолах и использовать в других адгезивных материалах в различных отраслях промышленности, в том числе при изготовлении анаэробных герметиков [23].

Исследования по разработке цианакрилатных клеевых композиций в институте были начаты в 1970-е годы.

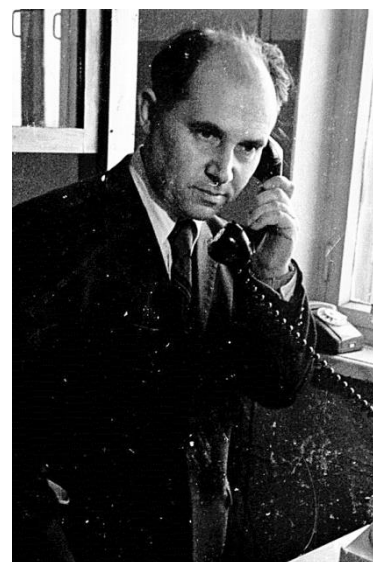
Первые публикации сотрудников института сообщали о синтезе эфиров циануксусной кислоты, используемых при получении α -цианакрилатов [24], и о создании клеевой композиции на основе α -цианакрилатов [25]. Руководил этой тематикой В. С. Этлис.

Термостойкие цианакрилатные адгезивы были запатентованы специалистами института в Германии, Великобритании и США [26].

К середине 1970-х годов сотрудниками института был разработан ряд адгезивов, чувствительных к давлению, на основе сополимеров бутилакрилата с акриловой кислотой [27].

В это же время проводились работы по созданию клеевых композиций на основе других полимеров, например, на основе кремний-органической перекиси [28]; на основе смеси ОАЭ с ПВХ или сополимерами ВХ с метилакрилатом, винилацетатом или др. мономерами [29]; клея-расплава на основе полибутилметакрилата и фенол-формальдегидной смолы в качестве адгезионной добавки [30]; клея для металлопласта на основе сополимера винилхлорида и акрилового сополимера [31].

Были разработаны композиции для получения промежуточных склеивающих слоёв в изделиях прозрачной авиационной брони, в триплексах на основе различных марок органического стекла, в пти-



Профессор В. С. Этлис

цестойких и высокотеплостойких многослойных изделиях авиационного остекления на основе упрочнённого силикатного стекла [32, 33].

В ПВХ-пластизолях для усиления адгезии к металлам в качестве полимерной основы использовали сополимеры ВХ с винилацетатом, с моноалкилмалеинатами или с акриловой кислотой, в качестве наполнителя – аэросил, а в качестве адгезионных добавок - ненасыщенную полиэфирную смолу на основе пентаэритрита, адипиновой и метакриловой кислот, ОЭА, азотсодержащие добавки, фенолформальдегидные и эпоксидные смолы [34-40].

Кроме контракта с фирмой Н. В. Fuller, по которому разрабатывали материалы для склеивания металлических, пластмассовых деталей и дерева, по контракту с фирмой Samsung Electronics в начале 2000-х годов проводили разработку двух фотоотверждаемых адгезивов для счетчиков информации, на которые были получены международные патенты [41, 42], удостоенные золотой медали на международной выставке ITEX, проходившей в Малайзии в 2013 году.

Наряду с созданием новых клеевых материалов специалисты института разрабатывают технологии их применения. Были созданы технологии ремонта действующих паропроводов и сетевых газопроводов без остановки подачи энергоносителя [43-45], технологии уплотнения трубных решеток теплообменников [46, 47]. Основными исполнителями этих работ были к. х. н. Мурох А. Ф. и Смирнов В. С.

Сегодня специалисты института продолжают разработки новых полимерных материалов с улучшенными эксплуатационными характеристиками, участвуют в воссоздании технологий их получения и в программах импортозамещения для обеспечения промышленности требуемыми материалами. Лаборатории института и цеха опытного завода обеспечены уникальными современным технологическим и исследовательским оборудованием.

АО «НИИ полимеров» продолжает оказывать большое влияние на развитие практически всех отраслей экономики России, успешно развивая научные направления в области разработки уникальных наукоемких технологий и инновационных материалов для химической, машиностроительной, атомной, космической и оборонной отраслей, автомобильной и авиационной промышленности, строительства, медицины и легкой промышленности: полимерных клеев, герметиков, компаундов и ремонтных материалов, органических стекол и ПВХ материалов, конструкционных пенопластов, поливинилацеталей, а также продуктов органического синтеза.

Литература

1. ГОСТ 5960-72 «Пластикат поливинилхлоридный для изоляции и защитных оболочек проводов и кабелей».
2. ГОСТ 14332-78 «Поливинилхлорид суспензионный».
3. Зильберман Е.Н. (ред.). Получение и свойства поливинилхлорида. - М.: Химия - 1968 - 432 с.
4. Минскер К.С., Федосеева Г.Т. Деструкция и стабилизация поливинилхлорида. – Изд. 1-е, Химия, Москва, 1972 - 420 с.
5. Штаркман Б.П. Пластификация поливинилхлорида. - М.: Химия, 1975.
6. Минскер К.С., Федосеева Г.Т. Деструкция и стабилизация поливинилхлорида. - Изд. 2-е, М.: Химия, 1979 - 248 с.
7. Минскер К.С., Колесов С.В., Заиков Г.Е. Старение и стабилизация полимеров на основе винилхлорида - М.: Наука, 1982 - 272 с.
8. Ульянов В.М., Рыбкин Э.П., Гуткович А.Д., Пишин Г.А. Поливинилхлорид. - М.: Химия, 1992 - 288 с.
9. Гузеев В.В. Структура и свойства наполненного поливинилхлорида - СПб.: Научные основы и технологии, 2012 - 284 с.
10. Зильберман Е.Н. Реакции нитрилов. - М.: Химия, 1972 - 448 с.
11. Муштаев В.И., Ульянов В.М., Тимонин А.С. Сушка в условиях пневмотранспорта - М.: Химия, 1984 - 230 с.
12. Алексеева Л.А., Бардин В.В., Богуславская Л.С. и др. Новые фторирующие реагенты в органическом синтезе - Новосибирск: Наука, 1987 - 257 с.
13. Муштаев В.И., Ульянов В.М. Сушка дисперсных материалов - М.: Химия, 1988 - 352 с.
14. Штаркман Б.П. Основы разработки термопластических полимерных материалов. Научное издание - Н. Новгород: Нижегородский гуманитарный центр, 2004 - 328 с.
15. Академик Валентин Алексеевич Каргин: Воспоминания. Материалы. М. НПИО ИОХ РАН. 1996 - 240 с.
16. Лисовцева Н.А. К 105-летию со дня рождения Валентина Алексеевича Каргина // Клеи, герметики, технологии - 2012 - № 4. С. 2-4.
17. А. с. 173705 (СССР). Способ получения адгезива для стекловолокна / Калинина Е. И., Лукина Е. М. - заявлено 15.07.64; опубл. 06.08.65, Бюл. 16.
18. А. с. 275281 (СССР). Липкая лента / Степанищенко Л. Е., Дикарева Л.М., Муковнина А.Ф., Замотова А.В., Шевчук Л.М. - заявлено 24.11.69; опубл. 08.07.70, Бюл. 22.
19. Синеоков А.П. Краткая история разработки анаэробных материалов в НИИ полимеров // Клеи. Герметики. Технологии - 2006 - № 1. - С.9-12.
20. А. с. 309023 (СССР). Способ получения пластизоля на основе поливинилхлорида / Никитин Л.В., Штаркман Б.П., Балакирская В.Л., Шевчук К.П. - заявлено 24.04.69; опубл. 09.07.71, Б. И. № 22.
21. А.с. 298628 (СССР). Уплотняющая мастика / Никитин Л.В., Балакирская В. Л., Штаркман Б.П., Шевчук К.П. – заявлено 13.06.69; опубл. 21.11.72, Б.И. №35.

22. А. с. 188490 (СССР). Способ получения олигоэфиракрилатов / Козлова Т.С., Берлин А.А., Краснова Л.М., Сумин И.Г. - заявлено 28.07.65; опубл. 20.12.66, Б.И. № 22.
23. А. с. 378402 (СССР). Способ склеивания и герметизации / Морозов Л.А., Киселев В.Я., Рычева Т.П., Житков В.И. - заявлено 15.01.71; опубл. 18.04.73, Б.И. № 19.
24. Этлис В.С., Дегтярева Л.М., Трофимов Н.Н., Получение эфиров циануксусной кислоты // Ж. прикл. химии. - 1971. - № 4. - С. 937-939.
25. А. с. 418084 (СССР). Клеевая композиция / Трофимов Н.Н., Этлис В.С., Аронович Д. А. - заявлено 21.07.72; опубл. 25.11.74, Б.И. № 43.
26. Пат.1415102 (Великобритания). Adhesives / Trofimov N.N. Etlis V.S., Aronovich D.A.(SU). - № 19730051571; заявл. 07.11.1973; опубл. 26.11.1975
27. Раскина Л.П., Гавриленкова Т.В., Фридман А.Ф., Шевчук Л.М., Замотова А.В. Адгезивы для липких пленок на основе сополимеров бутилакрилата с акриловой кислотой // Пластич. массы. - 1975 - № 9 - С. 58-59.
28. А. с. 729230 (СССР). Клеевая композиция на основе кремнийорганической перекиси / Фомин В.А., Этлис В.С., Федорова С.М., Дерюгина С. П. - заявлено 22.07.77; опубл. 25.04.80, Б.И. №15.
29. А. с. 823406 (СССР). Клеевая композиция / Заводчикова Н.Н., Яновский Д.М., Берлин А.А., Горшенков Ю.М. - заявлено 15.05.78; опубл. 23.04.81, Б.И. №15.
30. А. с. 825572 (СССР). Клей-расплав / Шебелова А.В., Куликова А.Е., Киселева Р.Л. [и др.] - заявлено 03.05.79; опубл. 30.04.81, Б.И. № 16.
31. А. с. 1194865 (СССР). Клей для металлопласта / Герштейн Л.А., Генералова А.Ю., Куликова А.Е. [и др.] - заявлено 03.05.79; опубл. 30.04.81, Б.И. № 16.
32. Хвиливицкий Р.Я., Стесикова Н.И., Лубянцева И.К. и др. Склеивающие полимеры для органического триплекса на основе стекла Э-2 // Авиационные материалы - 1981 - № 2. - С. 34-36.
33. Кошелева А.Ф., Хвиливицкий Р.Я., Стесикова Н.И. и др. Свойства склеивающих полимеров для органического и силикатно-органического триплекса на основе полиметилметакрилата // Авиационные материалы - 1981 - №2. - С. 36-42.
34. Гузеев В.В., Мозжухин В.Б., Нозрина Ф.Д., Малинский Ю.М. Синергизм действия наполнителей и полимеризующихся олигомеров на адгезионную прочность пластизольных покрытий // Высокомол. соед. Б. - 1978, Т. 20, № 8, С. 612-616.
35. Мозжухин В.Б., Гузеев В.В., Садова С.П., Федосеев Б.И., Пасманик И.В. Влияние сополимеров винилхлорида с моноалкилмалеинатами на адгезионную прочность пластизольных покрытий. // Высокомолекулярные соединения Б. - 1979, Т. 21, № 4, С. 285-287.
36. Мозжухин В.Б., Садова С.П., Федосеев Б.И., Пасманик И.В. Влияние сшивающих добавок на адгезионную прочность пластизольных покрытий на основе сополимера винилхлорида с акриловой кислотой // Высокомол. соед., 1985, Б, т.27, № 6, С. 414-416.

37. Карпухина Г.В., Мозжухин В.Б., Юшкова С.М., Гузеев В.В., Тагер А.А. Влияние олигоэфиракрилатов на адгезионную прочность пластизольных покрытий // Пластич. массы – 1985 - № 6, С. 24-26.
38. Карпухина Г.В., Мозжухин В.Б., Гузеев В.В., Юшкова С.М., Этлис В.С., Лихтеров В.Р., Березов Л.В., Померанцева Э.Г., Нозрина Ф.Д. Адгезионная прочность покрытий из ПВХ-пластизолой с азотсодержащими адгезивами // Пластич. массы - 1988 - №10, С. 43-45.
39. Козлова И.И., Юденич С.Г., Мозжухин В.Б., Гузеев В.В. Влияние фенолформальдегидных олигомеров на адгезионные свойства пластизольных покрытий // Пластич. массы - 1999 - № 6, С. 12-14.
40. Рыбачук Г.В., Козлова И.И., Мозжухин В.Б., Гузеев В.В. ПВХ-пластизоли: получение, свойства, применение // Клеи, герметики, технологии – 2006 № 1. С. 30-32.
41. Международная заявка WO2005049755, МПК C08G18/81. UV-hardenable adhesive composition, optical reading head using said composition and optical recording/reproducing device comprising said reading head / Аронович Д.А.; Гузеев В.В.; Мозжухин В.Б. et al: заявители Самсунг Электроникс Ко ЛТД (KR); ФГУП «НИИ полимеров» (RU). опубл. 02.06.2005.
42. Международная заявка WO2005049756, МПК C08G18/67. UV-hardenable adhesive composition, optical reading head using said composition and optical recording/reproducing device comprising said reading head / Аронович Д.А.; Гузеев В.В.; Мозжухин В.Б. et al: заявители Самсунг Электроникс Ко ЛТД (KR); ФГУП «НИИ полимеров» (RU). опубл. 02.06.2005.
43. Мурох А.Ф., Смирнов В.С., Хамидулова З.С. и др. Технологии ремонта трубопроводов с использованием полимерных материалов // Ремонт, восстановление, модернизация – 2013 - № 8. С. 32-36.
44. Смирнов В.С., Парахина Н.Н., Мурох А.Ф. и др. Применение клеевых материалов при ремонте действующих газопроводов // Клеи, герметики, технологии – 2009 - № 9. С. 22-25.
45. Пат. 2381409 РФ Способ ремонта действующего трубопровода / Смирнов В.С., Парахина Н.Н., Хамидулова З.С. и др. опубл. 10.02.10. Б.И. № 4.
46. Мурох А.Ф., Смирнов В.С., Луконин В.П. и др. // Клеи, герметики технологии - 2015 - № 10. С. 38-40.
47. Пат. 2568224 РФ. Способ сборки трубчатого теплообменника / Смирнов В.С., Мурох А.Ф., Хамидулова З.С. и др. опубл. 10.11.15. Б.И. 31.

Новые разработки НИИ полимеров

К. В. Ширшин, В. П. Луконин (niir@nicp.ru)

АО «НИИ полимеров», г. Дзержинск

В докладе представлены результаты исследований и разработок института за последние годы. Основными направлениями исследований НИИ полимеров стали синтез (мет)акриловых мономеров и

(со)полимеров на их основе и (со)полимеров винилхлорида для различных областей применения; создание новых полимерных материалов, удовлетворяющих техническим требованиям потребителей; продукты тонкого органического синтеза для использования в качестве функциональных добавок при синтезе инновационных полимеров с уникальными свойствами; клеевые материалы различного назначения. Некоторые из разработок рассмотрены более детально.

1. Изучена [1] радикальная полимеризация (мет)акрилонитрила и (мет)акриловой кислоты в концентрированных растворах N-замещенных амидов. Установлено влияние строения и концентрации мономеров на микроструктуру и свойства сополимеров. Определены условия синтеза сополимеров, позволяющие получать вспененные поли(мет)акрилимиды с изотропной структурой и высокими физико-механическими параметрами [1]. Поли(мет)акрилимидные пенопласты (ПМИП) используются в современных композитных конструкциях в качестве внутреннего заполнителя и обладают высокими температурно-деформационными характеристиками благодаря сшитой структуре полимерной матрицы. Это позволяет применять ПМИП в процессах высокотемпературной склейки и ламинирования под давлением.

2. Исследованы параметры светостойкости, теплостойкости и водопоглощения органических стекол на основе сополимеров метилметакрилата с различными метакриловыми мономерами, содержащими УФ-абсорберы и УФ-стабилизаторы. Показано, что лучшим стабилизирующим эффектом обладают УФ-стабилизаторы – тушители возбужденных состояний - дифенил и изомеры терфенила. Зафиксировано снижение водопоглощения сополимерных органических стекол при введении в состав сополимера мономеров, содержащих циклические фрагменты. Показано, что введение в систему метилметакрилат - метакриловая кислота в качестве сомономера циклогексилmaleида позволяет увеличить теплостойкость органических стекол [2].

3. Изучено [3,4] влияние рецептурных и технологических параметров получения склеивающих поливинилбутиральных плёнок на их оптические, физико-механические и адгезионные свойства. Исследовано влияние давления, температуры и времени в процессе прямого прессования на прочностные и оптические характеристики склеивающих пластифицированных поливинилбутиральных плёнок. Разработана математическая модель и проведена оптимизация технологического процесса на основе полного факторного эксперимента.

Поливинилбутиральные пленки находят широкое применение в качестве промежуточного склеивающего материала в производстве триплексов, используемых для остекления автомобильного и авиационного транспорта. Такие пленки должны обладать высокими оптическими характеристиками, а также достаточной прочностью, эластичностью и адгезией, чтобы поглощать энергию удара и одновременно удерживать разбитые стеклянные листы на своей поверхности.

4. Исследованы [5] зависимости физико-механических показателей пленок из ПВХ-пластизолой от состава, а также времени и температуры изготовления. В качестве комплексного пластификатора использована специально подобранная смесь нескольких пластификаторов, обеспечивающая эластичность и морозостойкость пленок, получаемых из пластизолой. Получены и испытаны образцы гетерогенного напольного покрытия.

5. Разработана технология получения с высоким выходом N-морфолиноэтилметакрилата (МЭМА) методом переэтерификации метилакрилата N-морфолиноэтанолом и определены условия его стабильного хранения [6]. Гидрофильный мономер МЭМА широко используется в стоматологии благодаря способности к взаимодействию с функциональными группами коллагеновых волокон и с ионами гидроксиапатита зубной полости. В дентальных фотоотверждаемых композициях МЭМА одновременно выполняет роль промотора адгезии и ускорителя фотополимеризации, являясь мономерным восстановителем.

6. Разработан оригинальный способ получения барбитуровой кислоты, позволяющий минимизировать отходы и синтезировать продукт с высоким выходом [7]. Барбитуровая кислота широко применяется в тонком органическом синтезе, многие её производные используются в фармакологии. Также натриевые или калиевые соли барбитуровой кислоты используются в качестве регулятора скорости горения реактивного топлива.

7. Разработан способ очистки N-циклогексилмалеимида (ЦГМИ), позволяющий получать мономер с содержанием основного вещества не менее 99.5 %. Комбинированный способ очистки включает в себя перегонку с водяным паром и последовательную перекристаллизацию ЦГМИ-сырца в протонных и апротонных органических растворителях [8]. Использование очищенного данным способом ЦГМИ

позволяет получать неокрашенные метакриловые сополимеры с повышенной теплостойкостью.

8. Разработаны новые фотоотверждаемые материалы: адгезивы для применения в оптическом приборостроении [9], защитно-упрочняющие покрытия кварцевых оптических световодов [10,11], композиции для 3D-прототипирования [12].

9. Исследования по изучению влияния (мет)акриловых мономеров, эластомерных загустителей, иницирующих систем и модифицирующих добавок привели к разработкам акриловых адгезивов для склеивания разнообразных металлических и неметаллических субстратов, органического стекла, поли(мет)акрилимидов и поликарбоната [13-15], конструкционного ударопрочного адгезива для склеивания материалов с различным КТР [16], анаэробных герметиков с повышенной эластичностью и «контролируемой» прочностью для фланцевых соединений и трубных резьб, а также нового цианакрилатного клея [17].

10. Разработана высокоэластичная склеивающая полиуретановая заливочная композиция как альтернатива полиуретановой пленке при изготовлении органических триплексов [18].

Литература

1. Корниенко П.В., Ширшин К.В., Луконин В.П. Особенности получения имидообразующих сополимеров акрилонитрила и метакриловой кислоты в концентрированных растворах N-замещенных амидов // Высокомол. соед. Б. - 2018. - Т. 60. № 5.- С. 365-371.
2. Горелов Ю.П., Шалагинова И.А., Волосова Ю.В., Корниенко П.В., Ширшин К.В. Теплостойкость и атмосферостойкость сополимерных органических стекол // Пластич. массы - 2019. № 7-8. (в печати)
3. Тимин М. К., Милов В. И., Мухина Т. П., Егоров М. М., Сивова О. А., Козлова И. И., Ширшин К. В. Исследование влияния пластификаторов на физико-механические свойства склеивающих поливинилбутиральных пленок // Пластич. массы - 2018 - № 5-6, С. 3-5.
4. Егоров М.М., Милов В.И., Тимин М.К., Мухина Т.П., Смирнов В.С., Сивова О.А., Табаева Е.В., Горбуля Н.И., Козлова И.И., Ширшин К.В. Влияние технологических параметров получения пластифицированных поливинилбутиральных плёнок на их оптические и физико-механические свойства // Пластич. массы - 2019 - № 7-8. (в печати)
5. Рыбачук Г.В., Тимин М.К., Смирнов В.С., Мухина Т.П., Сивова О.А., Милов В.И., Табаева Е.В., Козлова И.И., Ширшин К.В. Поливинилхлоридные пластизоли для гетерогенного напольного покрытия // Пластич. массы - 2019 - № 7-8. (в печати)

6. Лёшина М. Н., Ладилова Н. Ю., Мальшева А. А., Макарова И. Ю., Ширшин К. В. Особенности синтеза N-морфолиноэтилметакрилата // Ж. прикл. химии - 2018. - Т. 91. - № 7, С. 983-987.
7. Пат. 2680531 РФ. Способ получения барбитуровой кислоты / Ладилова Н.Ю., Живодеров А.В., Лешина М.Н., Корниенко П.В., Ширшин К.В., Луконин В.П. Опубл. 22.02.19. Б.И. 6.
8. Ладилова Н.Ю., Живодеров А.В., Макарова И.Ю., Лёшина М.Н., Корниенко П.В., Ширшин К.В. Способ очистки N-циклогексилмалеимида - сомономера для теплостойких метакриловых сополимеров оптического назначения // Пластич. массы - 2019 - № 7-8. (в печати)
9. Синеокова О.А., Зайтова Н.В., Сивохина О.С., Червякова Г.Н., Аронович Д.А. Исследование свойств фотоотверждаемых олигоуретанакрилатных адгезивов // Клеи, герметики, технологии - 2018 - № 4. С. 2-8.
10. Овчинникова И.А., Тарасов Д.А., Аронович Д.А., Хамидулова З.С. Исследование оптического волокна с УФ-отверждаемыми акриловыми защитными покрытиями // Клеи, герметики, технологии - 2019 - № 3. С. 2-8.
11. Синеокова О.А., Сивохина О.С., Аронович Д.А. Исследования УФ-полимеризующихся композиций для защитно-упрочняющих покрытий методом фото-ДСК // Клеи, герметики, технологии - 2019 - № 7. С. 10-14.
12. Мурох А.Ф., Кленович О.Н., Синеокова О.А., Хамидулова З.С. УФ-отверждаемые полимерные материалы для аддитивных технологий // Пластич. массы - 2019 - № 7 - 8. (в печати)
13. Устюжанцева Н.А., Аронович Д.А., Жукова Г.А., Балашов С.В. Влияние компонентов конструкционного акрилового клея на адгезионные свойства при склеивании различных материалов // Клеи, герметики, технологии – 2016 - № 6. С. 7-12.
14. Бондаренко Н.А., Горбуля Н.И. Конструкционный клей для органического стекла // Клеи, герметики, технологии - 2018 - № 10. С. 2-4.
15. Ширшин К. В., Корниенко П. В., Шалагинова И. А. Акриловые композиции для склеивания полиметилметакрилата, поли(мет)акрилимидов и поликарбоната // Пластич. массы - 2019 - № 7-8. (в печати)
16. Сивохина О.С., Зайтова Н.В., Хамидулова З.С. Акриловый высокопрочный клей термического отверждения // Клеи, герметики, технологии – 2019 - № 7. С. 26-29.
17. Аронович Д.А., Кленович О.Н., Хамидулова З.С., Балашов С.В., Гараева Г.Р., Вялов А.И. Исследование свойств цианакрилатного клея при склеивании алюминия и других субстратов // Клеи, герметики, технологии - 2019 - № 4. С.2-8.
18. Устюжанцева Н.А., Мурох А.Ф., Шалагинова И.А., Жукова Г.А., Каплунова А.М. Полиуретановая склеивающая композиция для получения стеклоконструкций из органических и силикатных стекол // Клеи, герметики, технологии - 2019 - № 7. С. 20-25.

Фундаментальные проблемы адгезионных взаимодействий в полимерных системах

А. Е. Чалых

*Институт физической химии и электрохимии
им. А. Н. Фрумкина РАН*

1. Существует немного физико-химических явлений, которые были бы столь многообразны, как явления, объединенные термином «Адгезия». В многочисленных фундаментальных и практических, экспериментальных и теоретических исследованиях показано, что специфика адгезионных связей зависит от природы контактирующих фаз, состава и структуры субстрата и адгезива, формы и размеров тел, условий, определяющих процесс сближения и разъединения фаз.

Дерягин неоднократно подчеркивал двойственность термина «Адгезия - Прилипание». Он писал: «С одной стороны, под адгезией понимают процесс, ведущий к установлению между двумя телами связи, разрыв которой требует приложения внешней силы. С другой стороны рассматривают процесс нарушения связи между телами, находящимися в контакте, и за количественную меру интенсивности адгезионного взаимодействия берут силу, работу или энергию, необходимую для разъединения тел». Для устранения этой двусмысленности Дерягин предложил - термин «прилипание» относить к «процессу установления и прогрессивного роста со временем молекулярной связи, термин же «адгезия» применять для обозначения достигнутой прочности этой связи». В настоящее время эта точка зрения общепринята, но с небольшим уточнением - «прилипание» рассматривают как процесс формирования контакта между адгезивом и субстратом, иными словами, формирования адгезионной зоны, а «адгезию» - как меру прочности адгезионного соединения.

В соответствии с этими определениями разделяют и теории адгезии. С одной стороны, говорят о теориях, анализирующих механизмы формирования контакта между фазами, с другой, о теориях, описывающих закономерности механики разрушения соединений

2. Дерягин обращал внимание на необходимость разработки методов изучения процесса формирования адгезионного соединения. В настоящее время методы - рассеяния нейтронов, аналитической электронной микроскопии, ЭСХА, Резерфордского и ядерного обратного рассеяния, атомносиловой микроскопии, вторичной ионной

масс-спектрологии, позволяют исследовать структуру, распределение макромолекул по зоне адгезионного взаимодействия, определить коэффициенты трансляционной диффузии, идентифицировать структуру «слабой области». Тем не менее до сих пор в традиционных исследованиях решалась и решается обратная задача - по данным разрушения адгезионных соединений, т.е. результатам макроскопических измерений, восстанавливалась картина строения переходной зоны и предполагался механизм формирования адгезионного соединения.

3. Принципиальное значение для идентификации адгезионного взаимодействия в полимерных системах имеет их классификация. Предложено выделить системы типа: структурно-механического, структурно-градиентного, концентрационно-градиентного и сложного или комбинированного строения. Внутри каждого из этих классов проводят разделение по другим признакам: по фазовому или физическому состоянию элементов адгезионного соединения, числу компонентов, топологическим и конформационным характеристикам макромолекулярных цепей, степени неравновесности, типам дефектов и их распределению по сечению переходной зоны и т.п. Данная классификация обладает тремя важными качествами. Во-первых, она учитывает среди большого многообразия систем основные процессы, происходящие при формировании адгезионных соединений. Во-вторых, содержит информацию об специфических особенностях внутреннего строения адгезионных зон, которые, в конечном счете, и определяют деформационно-прочностные характеристики соединений. Наконец, позволяет прогнозировать формирование фазовой структуры переходных зон на основе данных о диаграммах фазового состояния систем адгезив – субстрат, информации о коэффициентах диффузии макромолекул, оценивать стабильность структуры зон и кинетику структурных перестроек в процессе эксплуатации и хранения материалов и изделий.

4. Для структурно-механических адгезионных зон - первичный признак классификации - термодинамическая несовместимость адгезива и субстрата; вторичный - микро и макрорельеф контактирующей поверхности субстрата, в качестве которого могут быть использованы металлы, оксиды металлов, минералы, пористые полимеры и т.д.; третичный - вязкотекучее состояние адгезива, в качестве которого могут быть использованы растворы и расплавы полимеров и олигомеров; наконец - процессы отверждения адгезива, после его проникновения в пористую структуру субстрата.

5. Для концентрационно-градиентных зон - первичный признак классификации - термодинамическая совместимость адгезива и субстрата; вторичный - достаточно высокая трансляционная подвижность макромолекул, обеспечивающая миграцию сегментов и макромолекул в контактирующие фазы в процессе формирования адгезионного соединений; третичный признак связан с фазовыми превращениями, вызванными изменением температурных условий эксплуатации адгезионного соединений; наконец - процессы отверждения системы.

6. Структурно-градиентные зоны. Отличительным признаком этого класса адгезионных соединений является то, что в термодинамически несовместимых системах вблизи межфазной границы в адгезиве и в субстрате одновременно самопроизвольно формируется специфическая надмолекулярная структура, которая отличается от объемных структур сопряженных компонентов соединения. При этом элементный и химический состав компонентов сохраняется на протяжении всей зоны постоянным, а ее градиентный характер обусловлен только изменением структурно-морфологических и конформационных параметров полимерных компонентов адгезионных соединений.

Транскристаллитные адгезионные зоны. Установлено, что кристаллизующиеся адгезивы - полиолефины, полиамиды, полиуретаны, фторопласты, полихлоропрен, полиоксиметилен и др. вблизи межфазных границ, как правило, с высокоэнергетическими подложками образуют протяженные эпитаксиальные транскристаллические (столбчатые) или ламелярные слои, тогда как в объеме они характеризуются традиционной сферолитной организацией (рис. 1).

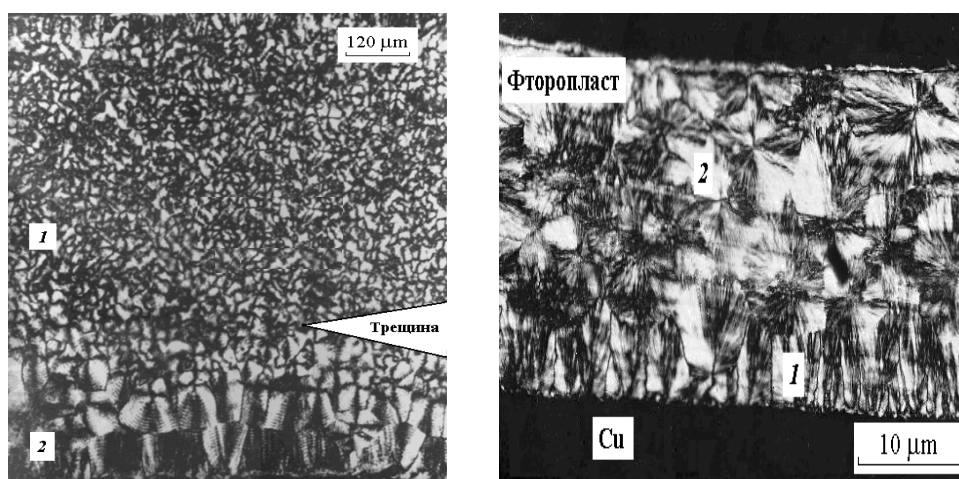


Рис.1 Оптическая микрофотография структурно-градиентной зоны в соединении ПЭ - алюминий: сферолиты (слева) и сополимер тетрафторэтилена и гексафторпропилена - медь (справа). Стрелкой указано место расположения трещины при расслаивании соединения Область транскристаллических структур (1), сферолиты (2)

Слои с транскристаллической организацией неоднородны по своему строению. Наибольшую степень кристалличности ($\alpha_{кр}$) имеют эпитаксиальные слои, непосредственно прилегающие к поверхности субстрата. На высокоэнергетических подложках она оказывается «очень большой для различных по химической природе полимеров», а в некоторых системах значение $\alpha_{кр}$ достигает $\sim 100\%$. В то же время на низкоэнергетических поверхностях (ПТФЭ и ПЭТФ) она близка к нулю. Предложено два макроскопических подхода к объяснению механизма формирования эпитаксиальных и сферолитных слоев. В основе первого лежит предположение об изменении конформационного набора макромолекулярных цепей в адсорбционном монослое и, как следствие, образование специфически ориентированных кристаллитов \rightarrow ламел.

Во втором предполагается, что транскристаллические слои возникают в тех случаях, когда поверхность субстрата инициирует «образование большого числа близко расположенных друг к другу зародышей кристаллизации, что приводит к прорастанию кристаллических областей под прямым углом к поверхности».

Интересно отметить, что при формировании структурно-градиентных зон в адгезионных соединениях величина сопротивления расслаиванию изменяется по стандартной кинетической кривой с насыщением. Фактографические исследования показали, что разрушение адгезионных соединений с транскристаллическим переходным слоем носит когезионный характер и происходит на значительном расстоянии от межфазной границы. Чаще всего распространение трещины локализуется в «граничной» области между столбчатой и сферолитной структурой адгезива (положение трещины на рис. 1). Для объяснения этого эффекта предложено несколько механизмов. Предполагается, что «растущие в направлении нормальном к поверхности лучи кристаллизующегося полимера вытесняют в объем полимера низкомолекулярные примеси». Препятствуя таким образом, с одной стороны, формированию «слабой области» вблизи поверхности подложки и, с другой стороны, способствуя миграции и концентрированию примесей в области между столбчатой и сферолитной структурами. Именно эта область и выступает в качестве «слабой зоны», в пределах которой распространяется фронт разрушения соединения. С нашей точки зрения положение фронта разрушения связано с градиентом внутренних напряжений между транскристаллическим и сферолитным слоями адгезива.

Однако прямых экспериментальных доказательств справедливости этих гипотез до сих пор не получено, хотя косвенных данных, подтверждающих тот и другой механизм формирования внутренней неоднородности структурно-градиентной зоны достаточно много.

Установлено, что транскристаллические слои градиентных переходных зон находятся в неравновесном метастабильном состоянии. Длительный отжиг структурно-градиентных соединений при температурах ниже температуры плавления адгезива вызывает постепенное снижение усилия расслаивания вплоть до полного, часто, самопроизвольного разрушения соединений.

Впервые формирование транскристаллитов было описано в работах Дженкела и Вундерлиха. Формирование кристаллов со сложными цепями на поверхности кристаллов и волокон с «вытянутыми» полимеров, а также на поверхности органических подложек и пленок наблюдали для ПЭ, ПП, ПТФЭ, ПА (рис.2).

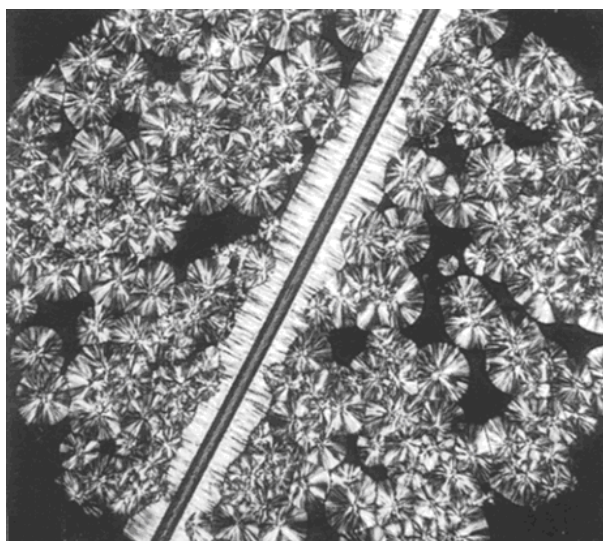


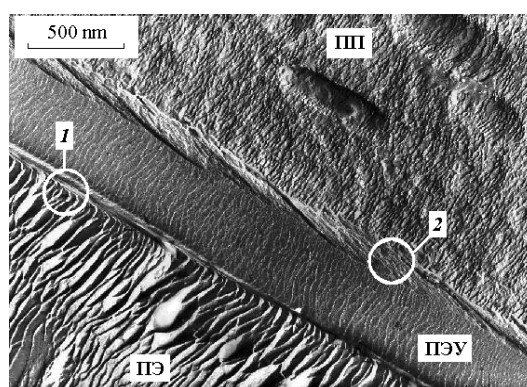
Рисунок 2 – Оптические микрофотографии частично закристаллизованного *изо*-ПП на поверхности моноволокна ПИ в процессе изотермической кристаллизации.

Аналогичные структурно-градиентные зоны формируются и в случае адгезивов, находящихся в жидко-кристаллическом и аморфном состоянии. В этих случаях, как нам кажется, следует говорить об иной природе «структурной единицы, «считывающей» информацию с поверхности субстрата». Для аморфных полимеров это - домен по Йеху, для ЖК полимеров - одномерный или двумерный элемент мезофазы.

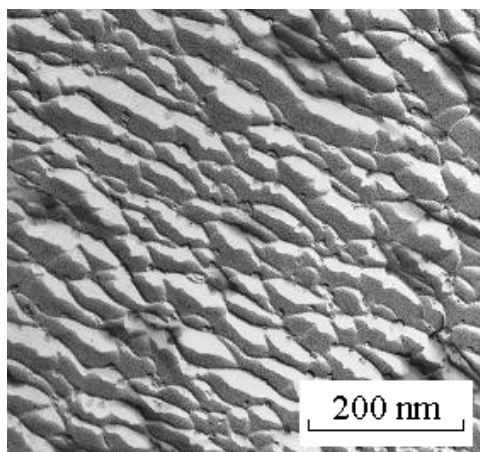
Следует отметить, что гетероэпитаксия наблюдается и в системах кристаллический полимер - аморфный адгезив, аморфный полимер - жидкокристаллический адгезив. Особенно ярко это проявляется для статистических и блок-сополимеров. На рис. 3 поперечные срезы структурно-градиентной зоны адгезионной системы ПЭ - ПЭУ - ПШ. Можно предполагать, что на поверхности сополимера при его ориентации образуются плотно упакованные ламеллярные слои полиолефинов со сложенными цепями, которые расположены под углом $\sim 45-50^\circ$ к оси b ПЭУ. По мере удаления от поверхности субстрата ламеллы перестраиваются, и их дальнейший рост происходит в направлении, перпендикулярном к поверхности ПЭУ.

Рисунок 3 –

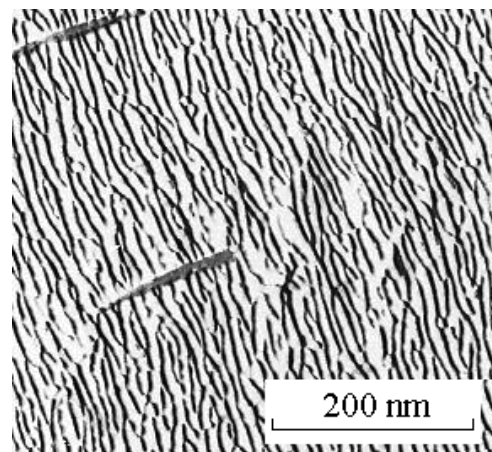
Электронная микрофотография ламелей ПЭ и ПШ, выращенных на поверхности одноосно ориентированных пленок ПЭУ в процессе двухосной ориентации (а). Области: 1 - морфология поверхности ПЭ, контактирующая с поверхностью субстрата, 2 - морфология поверхности ПШ, контактирующая с поверхностью ПЭУ



(а)



(б)



(в)

На рис. 4 представлены микрофотографии поперечных срезов адгезионного соединения ПЭ - СЭВА - ПЭ, сформированного с использованием одноосно ориентированных пленок-субстратов ПЭ. Можно видеть, что в адгезиве-сополимере в процессе термического отжига и эпитаксиального роста сформировались ламели, нормальные по отношению к направлению деформации субстрата. Морфологические особенности образовавшихся в таких условиях ламелей близки к характеристикам ламелей, предварительно «выращенных» в пленках ПЭ.

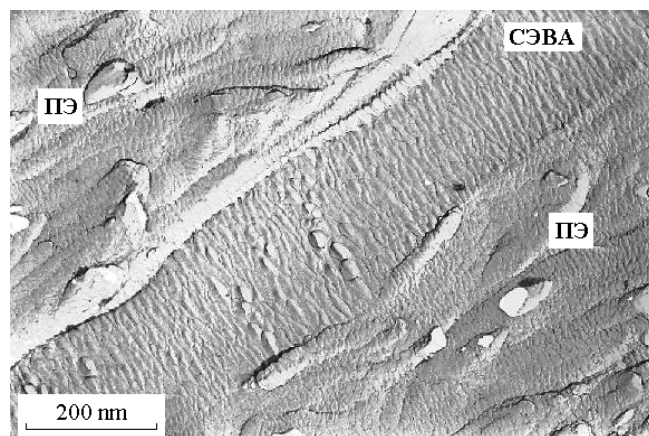


Рисунок 4 - Электронная микрофотография ламелей СЭВА-7, выращенных в структурно-градиентной зоне адгезионного соединения ПЭ - СЭВА - ПЭ на поверхности одноосно ориентированных ПЭ субстратов при ступенчатом термическом отжиге при 333 и 313 К.

В заключении этого раздела отметим два интересных, с нашей точки зрения, экспериментальных факта. Они касаются эпитаксиального структурообразования в гетерогенных двухфазных системах.

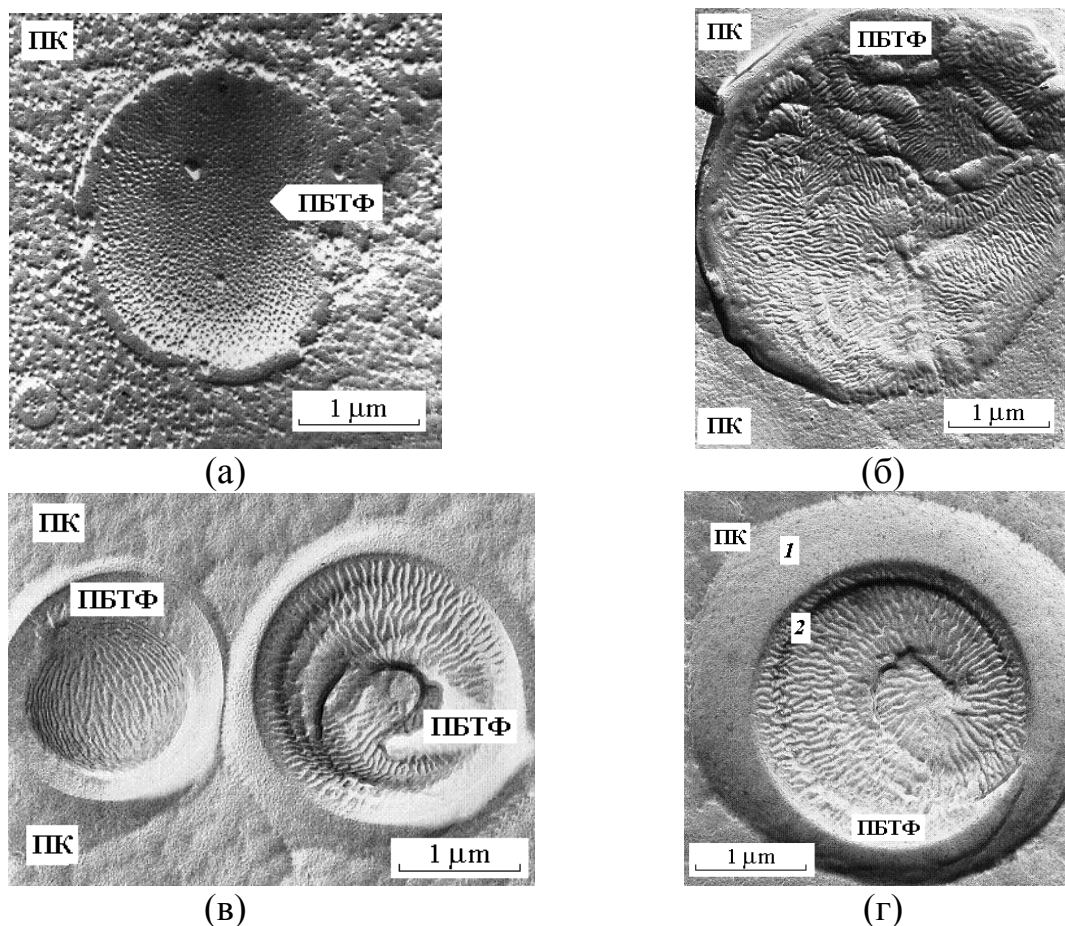


Рисунок 5 - Электронная микрофотография ламелей ПБТФ, выращенных в фазе ПБТФ в матрице ПК. Фаза ПБТФ выше температуры плавления полиэфтра (а), начальная стадия кристаллизации и образования транскристаллических структур (б), система после длительного термического отжига (в, г). 1 - эпитаксиальный слой в фазе ПК, 2 - столбчатые ламеллярные структуры в дисперсной фазе полиэфира.

На рис. 5 представлены результаты исследования надмолекулярной организации смесей ПК и ПБТФ. Видно, что при понижении температуры ниже линии кристаллизации полиэфира в частицах дисперсной фазы происходит эпитаксиальная кристаллизация с образованием столбчатых структур, заполняющих весь объем частиц. Можно видеть, что инициирование процесса кристаллизации происходит на поверхности раздела фаз.

7. Концентрационно-градиентные адгезионные зоны. Отличительным признаком этого класса адгезионных соединений является то, что субстрат и адгезив, во-первых, частично или полностью термодинамически совместимы и, во-вторых, способны к массообменным диффузионным процессам. Очевидно, что при соблюдении этих условий градиентный характер переходной зоны связан главным образом с изменением состава системы и, как следствие, изменением фазовой и надмолекулярной структуры и свойств адгезионного соединений в целом. Известно, при дублировании двух полимеров в области их адгезионного контакта самопроизвольно возникают диффузионные зоны, в пределах которых структура, состав и свойства непрерывно изменяются при переходе от адгезива к субстрату. В настоящее время установлено, что строение градиентных переходных зон в бинарных системах определяется, по меньшей мере, тремя параметрами. Положением фигуративной точки системы на температурно-концентрационном поле диаграммы фазового состояния. Удаленностью конкретных составов сосуществующих фаз от составов сосуществующих фаз, следующих из диаграммы фазового равновесия. Значением трансляционных коэффициентов диффузии, которые определяют кинетику диффузионной гомогенизации и, соответственно, протяженность - переходных зон.

Ниже приведено несколько примеров «конструирования» структуры переходных зон с помощью диаграмм состояния и концентрационных профилей диффузионного смешения полимеров в широком интервале температур и составов с учетом ступенчатого повышения и понижения температуры.

Системы с аморфным равновесием, когда ситуация в зоне диффузионной гомогенизации сопряженных фаз передается диаграммой, схематически изображенным на рис. 6. Если сопряженные фазы находятся выше верхней критической температуры растворения ($T_1 > ВКТР$) как это показано на рис. 6, а время наблюдения ограничено, то в этом случае переходная градиентная область адгезионного соедине-

ния совпадет с диффузионной зоной смешения компонентов. Очевидно, что для нее характерно: непрерывное изменение во времени геометрических размеров; непрерывное изменение распределения состава и градиента концентрации по координате диффузии, обусловленное скоростью трансляционной диффузии молекул или макромолекул; непрерывное изменение надмолекулярной доменной организации градиентных растворов.

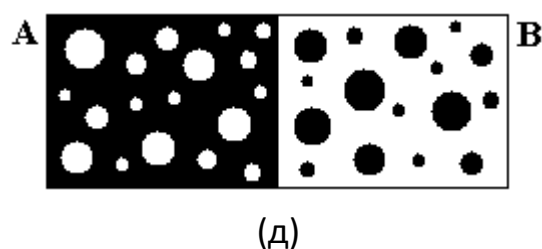
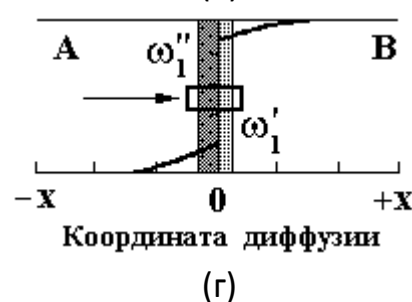
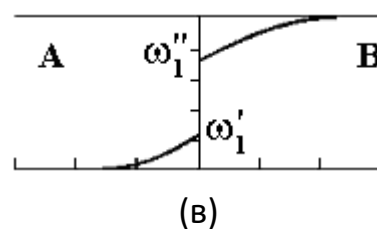
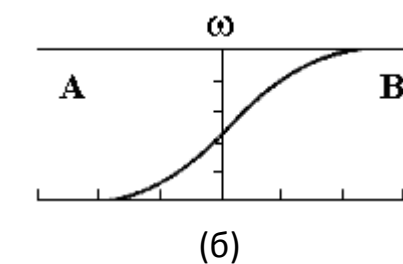
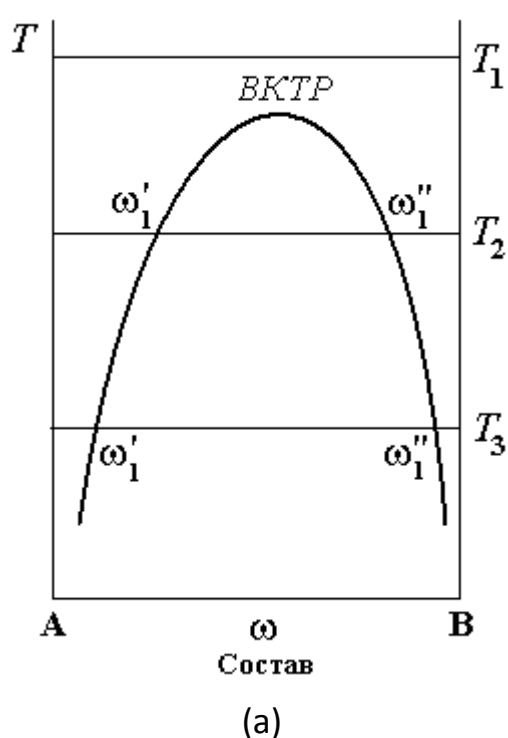


Рисунок 6 - Схема диаграммы аморфного расслоения бинарной системы А - В (а) и концентрационные профили в переходных зонах АС при температурах формирования соединений: T_1 (б), T_2 (в), T_3 (г). д - схема строения фазовой структуры фрагмента переходной зоны - выноска указана стрелкой на (г). А - адгезив, В - субстрат.

При сопряжении фаз при $T_2 < \text{ВКТР}$ и $T_2 = \text{const}$ в зависимости от «соотношения времени наблюдения, переходная зона может характеризоваться различной структурно - концентрационной организацией.

При $t \ll t_D$, когда сопряженные фазы, как говорилось выше, представляют собой полубесконечные среды, переходная зона состоит по меньшей мере, из трех областей - 2-х диффузионных зон, соответствующих растворению компонентов друг в друге и межфазной границы, на которой происходит скачкообразное изменение состава сосу-

существующих фаз, соответствующие точкам пересечения изотермы T_2 с бинодалью.

При $t \gg t_D$, субстрат и адгезив можно рассматривать как образцы конечных размеров. В этом случае, когда система достигнет своего конечного равновесного состояния, в состав переходной зоны будет входить только межфазная граница, разделяющая элементы адгезионного соединения, состав которых должен быть равен составу сосуществующих фаз.

Если $T \ll T_3$, бинодальные кривые примыкают к ординатам диаграммы состояния и компоненты адгезионного соединения можно рассматривать как термодинамически несовместимые. В этом случае в структуру переходных зон входят межфазные границы, а также области «структурных возмущений», например, эпитаксиальные слои.

Особый интерес представляют изменения, которые происходят в динамическом режиме термообработки, когда формирование градиента концентрации в переходной зоне осуществляется при высокой температуре, например, при $T_1 > \text{ВКТР}$, а затем следует стадия ступенчатого или скачкообразного понижения температуры $T_1 \rightarrow T_3$ и длительный термический отжиг при этой температуре ($T_3 = \text{const}$). В этом случае часть растворов, локализованных в определенной области диффузионной зоны, оказываются пересыщенным, что приводит к самопроизвольному формированию новой фазы вследствие их распада. Важно, что образование этой фазы имеет четкую концентрационную локализацию на профиле распределения составов. На рис. 6 схематично показано, что фазовый распад происходит по обе стороны от межфазной границы и сопровождается образованием локальных дисперсных структур типа «матрица - включение». В одном случае в качестве матрицы выступает адгезив, в другом - субстрат.

Показано, что в системах ПВХ - СЭВА, ПВХ - СКН, ПВХ - ЭД20, ПВХ - ПММА в зонах сопряжения фаз формируется достаточно сложная со структурной точки зрения фазовая организация адгезионной зоны. Она включает в себя область межфазной границы, на которой наблюдается скачок концентраций, соответствующий составам сосуществующих фаз, и двух диффузионных зон, связанных с образованием градиентных растворов компонентов друг в друге. Адгезионная зона в несовместимой системе ПЭТФ - СЭВА характеризуется лишь межфазной границей, размеры которой сопоставимы с размерами межфазной границы, найденной в системе ПВХ - СЭВА.

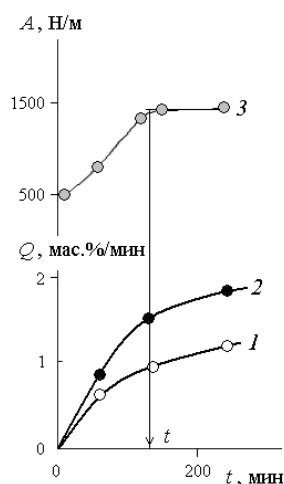


Рисунок 7 - Корреляционная зависимость между кинетикой нарастания прочности адгезионного соединения ПВХ - СЭВА (3) и кинетикой массопереноса СЭВА-70 в ПВХ (1) и ПВХ в СЭВА-70 (2).

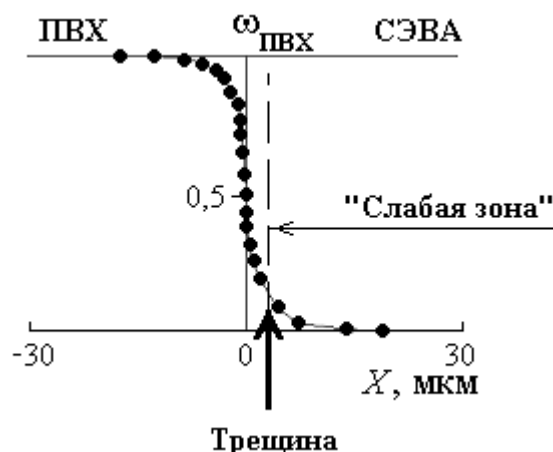


Рисунок 8 - Профиль распределения концентрации в градиентной зоне системы ПВХ - СЭВА. Стрелкой показано расположение «слабой зоны», по которой происходит разрушение соединения.

Результаты измерений концентрационных градиентов и определения диффузионных потоков через межфазную границу, идентификации характера разрушения, кинетики изменения прочности на расслаивание позволили нам предложить следующий механизм влияния взаимодиффузии на адгезию. На рис. 7, 8 показано, что адгезионная прочность соединений ПВХ и СЭВА достаточно быстро достигает своего предельного стабильного значения несмотря на то, что в системе продолжают достаточно интенсивно протекать процессы массопереноса. По результатам морфологических исследований установлено, что разрушение соединений локализовано в определенной области концентрационного градиента независимо от того, на какую глубину продиффундировали макромолекулы ПВХ в СЭВА. Это позволяет нам утверждать, что кинетика изменения прочности адгезионного соединения связана не столько с процессами диффузии, сколько с процессами формирования, как уже говорилось, «слабой зоны». Очевидно, что эти измерения могут быть использованы для идентификации механизма формирования адгезионного соединения только в том случае, когда закономерности формирования дефектной зоны совпадают с закономерностями взаимодиффузии или реологического течения адгезива.

Более подробная информация о механизмах формирования и разрушения адгезионных соединений в полимерных системах представлена в монографии Щербиной А. А. и Чалых А. Е. «Адгезия и аутогезия полимеров» 2018 г.

Направления работ в области клеящих материалов авиационного назначения

Петрова А.П., Лукина Н.Ф., Исаев А.Ю., Мухаметов Р.Р.

(admin@viam.ru)

ФГУП «ВИАМ», г. Москва

В ФГУП «ВИАМ» разработан ассортимент клеев конструкционного и функционального назначения, которые в авиационной и других отраслях промышленности используются для изготовления клееных конструкций из металлических, полимерных конструкционных и неметаллических материалов.

Среди клеев конструкционного назначения наиболее широкое применение нашли высокопрочные эпоксидные клеи, различающиеся диапазоном рабочих температур, уровнем прочностных и деформационных свойств. Клеевые соединения на основе эпоксидных клеев конструкционного назначения обладают высокой длительной прочностью, вибростойкостью, стойкостью к распространению трещин, устойчивостью к воздействию климатических факторов и агрессивных сред, что обеспечивает высокий ресурс работы и надежность в эксплуатации клееных конструкций.

В развитие этого научного направления разработан высокопрочный эпоксидно-полисульфоновый пленочный клей ВК-36Т конструкционного назначения, который в сравнении с наиболее востребованным в настоящее время аналогом – пленочным эпоксидным клеем ВК-36, обладает повышенной теплостойкостью - до 180°С (вместо 160°С для клея ВК-36). Клей обеспечивает высокий уровень прочности клеевых соединений металлических и неметаллических материалов в диапазоне рабочих температур: предел прочности при сдвиге τ_v при 20°С составляет 29,5 МПа, при 180°С – 20,0 МПа и работоспособен длительно (в течение 2000 ч) при температуре 180°С и кратковременно при температуре 200°С.

Исследование характера изменения прочностных характеристик клеевых соединений после выдержки в камере солевого тумана в течение 30 суток показало, что прочность при сдвиге составляет 81-86% от исходной. Также установлено, что через 90 суток тепловлажностных испытаний ($\phi=85\%$, $t=60^\circ\text{C}$) сохранение прочности клеевых соединений составило 65-82% от исходной, что свиде-

тельствует об удовлетворительной влагостойкости клея. Клей ВК-36Т является грибо- и тропикостойким.

Высокопрочный пленочный клей ВК-36Т конструкционного назначения рекомендован для склеивания слоистых и сотовых конструкций с обшивками из металлов и неметаллических композиционных материалов, работающих в интервале температур от -60 до $+180^{\circ}\text{C}$, что в сравнении с отечественным аналогом – клеем ВК-36 (рабочая температура 160°C) позволяет расширить температурный диапазон эксплуатации клееных конструкций.

Одним из важных направлений работ в области эпоксидных клеев и клеевых связующих для ПКМ, модифицированных поли- и полиарилсульфонами, является снижение их температуры отверждения, поскольку это позволяет снизить энергоемкость процессов изготовления деталей и агрегатов авиационного назначения и расширить ассортимент склеиваемых материалов. Примером эпоксидно-полисульфонового клея с пониженной температурой отверждения является клей марки ВК-36РМ.

Клей ВК-36РМ рекомендуется для склеивания конструкций, в т.ч. сотовых, из металлических и неметаллических материалов, эксплуатирующихся в диапазоне температур от -60°C до $+150^{\circ}\text{C}$. Клей имеет пониженную температуру отверждения $(155\pm 5)^{\circ}\text{C}$ вместо $(175\pm 5)^{\circ}\text{C}$ у клея ВК-36Р. Клей поставляется в виде пленки. Прочность клеевых соединений сохраняется на уровне $(85-90)\%$ от исходной прочности после воздействия авиационных топлив и масел, микологической среды, камеры тропического климата, влаги, термического старения.

Разработан эпоксидный пленочный клей ВК-98, который предназначен для изготовления деталей конструкционного назначения, в том числе сотовых конструкций из ПКМ на основе эпоксидного связующего ВСЭ-1212, рекомендуемый для применения в конструкциях механизации крыла и мотогондолы самолета.

Пленочный клей марки ВК-98 работоспособен при температурах до 120°C (длительно) и 150°C – кратковременно. Отличительной особенностью клея ВК-98 является то, что он позволяет реализовать технологию изготовления деталей трехслойной конструкции по интегральной схеме формования с применением препрега на основе связующего ВСЭ-1212 за один технологический цикл, что сокращает энергозатраты и трудоемкость производства деталей до 40% .

Наиболее востребованными в настоящее время являются эпоксидные клеи холодного отверждения. К клеям данного класса

относится быстроотверждающийся эпоксидный клей марки ВК-93. Клей обладает сочетанием удовлетворительных технологических свойств и высокого уровня физико-механических характеристик клеевых соединений: жизнеспособность клея - не менее 50 мин, начальная прочность клеевых соединений (не менее 7,0 МПа) через 5 часов отверждения, максимальная прочность (не менее 19,0 МПа) - через 24 ч отверждения. Клей ВК-93 поставляется в виде комплекта из двух полуфабрикатов и рекомендуется для оперативного ремонта, в т.ч. в полевых условиях, деталей и агрегатов из металлических и композиционных материалов (стекло- и углепластиков). Клей ВК-93 работоспособен в интервале температур от - 60 до + 80°С длительно (до 1000 ч).

В настоящее время в конструкции приоритетных изделий авиационной техники требуется применение термостойких клеев, в том числе для склеивания обшивок из ПКМ на основе бисмалеинимидного связующего со стеклянными сотами в процессе изготовления сотовых конструкций. Для этих целей разработан пленочный цианэфирный клей ВК-97, работоспособный длительно при температуре 200°С и обеспечивающий прочность клеевых соединений при сдвиге при склеивании металлических материалов на уровне (19,0-21,0) МПа при температурах испытания 20 и 200°С. Прочность клеевых соединений при равномерном отрыве обшивки из углепластика ВКУ-27Л от сотового заполнителя ССП-1 с ячейкой 2,5 мм при этих же температурах составляет 3,0 МПа. В результате проведенных исследований установлено, что прочность клеевых соединений после воздействия агрессивных факторов и микологической среды сохраняется на уровне исходной прочности. После длительного воздействия температуры 200°С в течение 500 и 1000 ч прочность клеевых соединений в сравнении с исходной прочностью повышается. Особенностью клея ВК-97 является то, что он, в отличие от существующих пленочных клеев, способен обеспечить изготовление сотовых конструкций по современной технологии, в процессе которой формование обшивки из препрега углепластика ВКУ-27ЛР на основе связующего ВСТ-1208 и склеивание обшивки с сотовым заполнителем ССП-1 происходит за один технологический цикл, что обеспечивает герметичность сотовой конструкции.

Дальнейшим развитием работ в этом направлении является создание полиимидных клеев авиационного назначения. Предусмотрена разработка полиимидного клея с теплостойкостью 320°С, предназначенного для склеивания слоистых и сотовых конструкций,

обладающего пониженной температурой отверждения по сравнению с существующими теплостойкими клеями.

Существующие клеи резиновые холодного отверждения (4НБ-ув, 51-К-25, ВКР-27 и другие), рекомендованные для соединения тканепленочных материалов и прорезиненных тканей, не удовлетворяют требованиям TSO-C69с, предъявляемым к материалам для аварийных авиационных надувных трапов. Разработан клей ВКР-96, предназначенный для склеивания полиуретанового тканепленочного материала с теплоотражающим покрытием (типа ВРТ-9), используемого для производства отечественных аварийных авиационных надувных трапов. Клей ВКР-96 обладает в сравнении с отечественными клеями улучшенным комплексом свойств: прочностью при расслаивании ($S_{\text{рассл.}}$) тканепленочного материала с полиуретановым покрытием, которая составляет при 20°C не менее 0,9 кН/м через 24 ч после склеивания, работоспособностью в интервале температур от -60 до +100°C, влаго- и тропикостойкостью, устойчивостью к воздействию микологической среды и климатических факторов. Клей ВКР-96 удовлетворяет требованиям АП-25 по пожаробезопасности: по горючести классифицируется как самозатухающий.

В процессе эксплуатации вертолетной техники во всеклиматических условиях, особенно в условиях пустыни, наблюдается повышенный абразивный износ агрегатов вертолетов и в первую очередь – несущих и рулевых винтов (НВ и РВ) лопастей. Для защиты от абразивного износа лопастей несущих и рулевых винтов вертолетов в отечественной практике применяются резины (ВР-3 и др.) и оковки (стальные или титановые). Однако, эксплуатация вертолетной техники в условиях повышенного абразивного воздействия потребовала разработки новых технологий, обеспечивающих дополнительную защиту лопастей вертолетов.

Разработана технология приклеивания износостойкого полиуретанового материала ВТП-1В к материалам лопастей вертолетов с применением сочетания клеев холодного отверждения: эластомерного клея ВКР-95 и эпоксидного клея ВК-93 (в качестве клеевого подслоя). Применение сочетания клеев ВК-93 и ВКР-95 позволило получить прочность клеевых соединений ВТП-1В + Д16АТ и ВТП-1В + стеклопластик на уровне 3,0-3,1 кН/м, что отвечает техническим требованиям к клеям для этого назначения. Клеевые соединения, выполненные с использованием клеев ВКР-95 и ВК-93, устойчивы к воздействию влаги (при влажности $\phi=98\%$) в течение 1 месяца,

повышенной температуры (100°C) в течение 100÷200ч, тропического климата в течение 3 месяцев, циклического воздействия температур (-60÷100°C) в течение 10 циклов. Сохранение уровня прочности клеевых соединений после воздействия факторов, имитирующих эксплуатационные, составляет от 81 до 94 %.

Применение для дополнительной защиты от абразивного износа агрегатов вертолетов, в том числе НВ и РВ лопастей винтов вертолетов, износостойкого материала ВТП-1В, крепление которого осуществляется с использованием клеев ВКР-95 и ВК-93, позволяет увеличить межремонтный срок службы абразивостойкой защиты вертолетной техники.

Одним из направлений работ является создание полиуретановых клеев холодного отверждения, обладающих повышенными эластическими характеристиками. Преимуществом этих клеев является хорошая адгезия к широкой гамме неметаллических материалов и работоспособность при пониженных температурах. В настоящее время отработана рецептура опытного полиуретанового клея, имеющего следующие характеристики: прочность при отслаивании, $S_{отсл. \text{ средн.}}$, клеевых соединений винилискожа + Д16АТ Ан.Окс.хром. при 20°C составляет 1,5 кН/м, при 80°C – 0,9 кН/м; клеевых соединений винилискожа + стеклопластик при 20°C - 1,4 кН/м, при 80°C – 0,9 кН/м.

Для авиационного приборостроения разрабатываются эпоксидные токопроводящие клеи, при этом развиваются направления как по клеям, содержащим порошки серебра в качестве токопроводящего наполнителя, так и клеям, содержащим в своем составе карбонильный никель. Серебросодержащий токопроводящий клей обеспечивает прочность при сдвиге кристалла кремния относительно подложки при 20°C – не менее 21 МПа. Удельное объемное сопротивление клея при 20°C составляет не более $1,0 \cdot 10^{-6}$ Ом·м. Токопроводящий клей, содержащий карбонильный никель, обеспечивает прочность при сдвиге клеевых соединений Д16АТ Ан.Окс.хром. при 20°C не менее 14,0 МПа, при 120°C - не менее 4,5 МПа. Удельное объемное сопротивление клея при 20°C составляет не более $5,0 \cdot 10^{-4}$ Ом·м.

Изготовление и поставка клеев конструкционного и функционального назначения освоено в условиях опытно-промышленного производства ФГУП «ВИАМ».

Разработки НИИ полимеров в области реакционноспособных адгезивов

**З. С. Хамидулова (*hamidulova@nicpr.ru*), Д. А. Аронович,
А. Ф. Мурох, К. В. Ширшин
АО «НИИ полимеров», г. Дзержинск**

Исследования в области реакционноспособных адгезивов в НИИ полимеров являются одним из главных клеевых направлений.

Основная часть разрабатываемых материалов относится к реакционным акриловым адгезивам, которые обладают следующими преимуществами: длительная жизнеспособность (более года); широкий диапазон вязкости (5-1000000 мПа.с); высокая скорость отверждения (от 5 секунд); высокие прочностные показатели (прочность при отрыве >30 МПа, ударная прочность по Изоду >80кДж/м²); возможность сочетания повышенной прочности и эластичности; химическая и термическая стойкость; стойкость в различных климатических зонах; возможность модификации потребительских свойств в широком интервале; разнообразная синтетическая сырьевая база.

В 2016 году мировой рынок реакционных акриловых адгезивов составил более 10 млрд.\$ и достиг уровня эпоксидных и полиуретановых адгезивов. В НИИ полимеров реакционные акриловые клеи, включающие анаэробные, цианакрилатные, УФ-отверждаемые, двухкомпонентные конструкционные, выпускаются под марками Анатерм[®], Унигерм[®] и Квант[®].

Анаэробные акриловые адгезивы и герметики (более 60 марок) применяются для стопорения и уплотнения резьбовых, цилиндрических, фланцевых соединений, а также уплотнения литья. Они характеризуются различной вязкостью, прочностью, скоростью отверждения и позволяют отказаться от механических стопорных элементов, повысить вибро- и ударопрочность соединений, защитить их от коррозии, повысить долговечность. Анаэробные адгезивы широко применяются в автомобилестроении, транспортном машиностроении, в радиотехнике, электро- и приборостроении, в ракетно-космической технике. Некоторые марки допущены для использования в авиационной промышленности.

В последние годы разработаны новые марки анаэробных герметиков: с контролируемой прочностью - Анатерм-114у, Анатерм-527, с повышенной термостойкостью - Анатерм-117В, Анатерм-117ВК,

анаэробные прокладки повышенной эластичности – Анатерм-506, Анатерм-508. Широкое применение для уплотнения литья находит пропитывающий состав термического отверждения Анатерм ПК-80, который выпускается в трех модификациях. Для всех выпускаемых составов методом хромато-масс-спектрометрии проводятся анализы на установление продуктов газовой выделения и их концентрацию как в исходном состоянии, так и в отвержденном, при нормальных условиях и максимальных рабочих температурах.

Акриловые адгезивы УФ-отверждения в последние годы находят широкое применение в различных областях техники, в том числе электронике, оптоэлектронике, радиотехнике и др. Они способны отверждаться в течение нескольких секунд, обладают хорошей адгезией ко многим субстратам. Разработанный акриловый УФ-адгезив марки Квант-401 применяется на ПАО «АвтоВАЗ» для приклеивания пластины зеркала заднего вида на лобовое стекло автомобиля. Оптические УФ-адгезивы марок Квант-501 и Квант-502 предназначены для склеивания оптического волокна и других деталей в оптическом приборостроении. Составы Квант-405 и Квант-406, Квант-407 и Квант-408 предназначены в качестве первичных и вторичных защитно-упрочняющих покрытий для использования при вытяжке кварцевых оптических волокон. Эти же материалы могут применяться и как УФ-адгезивы. УФ-отверждаемая композиция на основе эпоксидного связующего Квант-101 предназначена для защитных покрытий полимерных субстратов (углепластиков). Для применения в качестве конструкционного материала и материала поддержки при 3D-прототипировании методом УФ-отверждения разработаны составы Квант-301 и Квант-302. Выпускаемый адгезив Анатерм-52УФ отверждается по двум механизмам: в зазоре - как анаэробный адгезив, и на поверхности - при воздействии УФ-облучения.

Конструкционные акриловые адгезивы предназначены для быстрого и высокопрочного склеивания металлов (Анатерм-105, Анатерм-110, Анатерм-111, Анатерм-112, Анатерм-218).

Термоотверждаемый акриловый адгезив Анатерм-222 позволяет прочно склеивать металлы без дополнительной операции обезжиривания и имеет высокие прочностные показатели при сдвиге, отрыве и отслаивании. Акриловый адгезив Анатерм-116, также отверждающийся при повышенных температурах, способен соединять разнородные материалы, в частности, металл и керамику, работоспособные в интервале температур от -30°C до $+250^{\circ}\text{C}$.

За рубежом в последние годы нашли широкое применение двухкомпонентные конструкционные акриловые адгезивы, которые по своим функциональным свойствам сочетают лучшие свойства эпоксидных и полиуретановых адгезивов. Они являются быстроотверждаемыми, не требуют тщательной подготовки поверхности перед склеиванием, склеивают как металлы, так и полимерные и композиционные материалы, обладают высокими прочностными свойствами и эластичностью. Разработанный в институте двухкомпонентный адгезив Анатерм-223 (3 рецептуры) в настоящее время проходит испытания у различных потенциальных потребителей. Двухкомпонентный акриловый адгезив Анатерм-224 разработан для склеивания органического стекла на основе полиметилметакрилата. Адгезив может применяться как для склеивания блочного органического стекла, так и для заделки трещин и сколов.

Гибридный органо-неорганический адгезив Анатерм-602 на основе акрилового сополимера разработан с использованием «золь-гель» технологии и применяется для склеивания песчаных литейных форм.

Цианакрилатные клеи, выпускаемые в институте с 1970-х годов, обладают высокой скоростью отверждения, возможностью склеивать разнообразные субстраты с высокой прочностью. В настоящее время в институте выпускаются клеи на основе этил- и этоксиэтилцианакрилата. Эластичный клей марки КМ-203 находит применение для приклеивания жгутов проводов, клей марки ЭЦА-ЭО является нетоксичным и разработан для применения в медицине, клей Анатерм-ЭЦА является аналогом клея Циакрин ЭО.

Специалисты института разрабатывают не только новые рецептуры адгезивов, но и технологии их применения. Так, для ремонта действующих паропроводов разработаны герметизирующие составы Унигерм-100 и Унигерм-101 и технология, позволяющая проводить работы без остановки подачи энергоносителя до давления 40 атм. Подобная технология для ремонта городских газовых сетей низкого давления (до 16 атм) создана с использованием герметика марки Унигерм-702 и акрилового адгезива Анатерм-502. Разработана и запатентована технология уплотнения трубных решеток теплообменников для охлаждения двигателей с использованием заливочного компаунда Анатерм-207 и анаэробного состава Анатерм-1у. Одной из последних разработок является полиуретановая склеивающая композиция Унигерм-ПУ-1, предназначенная в качестве промежуточного склеивающего слоя при получении многослойного остекления.

Таким образом, реакционноспособные адгезивы, разработанные в НИИ полимеров, позволяют решать многочисленные задачи по склеиванию и герметизации.

Литература

1. Аронович Д.А., Мурох А.Ф., Рыбачук Г.В., Хамидулова З.С., Синеокова О.А., Устюжанцева Н.А., Зайтова Н.В. Разработка фотоотверждаемых композиций со специальными свойствами // Клеи, герметики, технологии - 2015 - № 6. С. 13-17.
2. Sineokov A.P., Aronovich D.F., Khamidulova Z.S., Murokh A.F., Reactive adhesives on the basis of (meth)acrylic oligomers // Polymer Science Series D - 2012.V. 5. N. 4 P. 264-279.
3. Aronovich D.A., Sineokova O.A., Zaitova N.V., Khamidulova Z.S., Vinokurova N.I., Lyapishev V.M. UV-curable anaerobic adhesive compositions. // Polymer Science Series D - 2015 - V.8. N.1, P. 27-32.
4. Устюжанцева Н.А., Аронович Д.А., Жукова Г.А., Балашов С.В. Влияние компонентов конструкционного акрилового клея на адгезионные свойства при склеивании различных материалов // Клеи, герметики, технологии - 2016 - № 6. С. 7-12.
5. Гончарова О.С., Аронович Д.А., Хамидулова З.С., Ширшин К.В. Адгезионные и термические свойства анаэробных клеев, модифицированных малеимидами // Ж. прикл. химии - 2013. Т. 86. № 9. С. 1456-1462.
6. Хамидулова З.С., Аронович Д.А., Устюжанцева Н.А., Зайтова Н.В. и др. Фотоотверждаемые композиции для специальных отраслей техники // Промышленные покрытия - 2014 - № 11 - 12. С. 52-55.
7. Sineokova O.A., Khamidulova Z.S., Zhdanova O.G., Sineokov A.P. A Thermoset Structural Acryl Adhesive / Polymer Science Ser.D - 2015 - V. 8. N. 2. P. 167-170.
8. Goncharova O.S., Aronovich D.A., Khamidulova Z.S., Zaitova N.V., Shirshin K.V. Modification of Acrylic Adhesives with Maleimides and Copolymers of Maleimide with Methacrylic Monomers // Polymer Science, Series D. - 2015 - V. 8, No. 2, P. 144-148.
9. Пат.2540307 РФ, Анаэробная уплотняющая композиция Б.И. №4, 2015 / Мурох А.Ф., Аронович Д.А., Зайтова Н.В., Хамидулова З.С., Ширшин К.В.
10. Пат.2552410 РФ, Клеевая композиция Б.И. №12, 2015 / Мурох А.Ф., Кленович О.Н., Аронович Д.А., Хамидулова З.С., Синеоков А.П.
11. Пат.2568224 РФ, Способ сборки трубчатого теплообменника Б.И. №31, 2015. / Смирнов В.С., Мурох А.Ф., Хамидулова З.С. и др.
12. Пат.2597089 РФ, Активатор отверждения анаэробных клеев и герметиков Б.И. №25, 2016 / Синеокова О.А., Мурох А.Ф., Синеоков А.П., Хамидулова З.С., Аронович Д.А.
13. Пат.2574532 РФ, Способ сборки трубчатого теплообменника Б.И. №4, 2016 / Смирнов В.С., Мурох А.Ф., Хамидулова З.С. и др.

14. Аронович Д.А. Современные достижения в области цианакрилатных адгезивов. Исследования модификации адгезивов // Клеи, герметики, технологии - 2019 - № 1. С. 2-13.
15. Аронович Д.А., Кленович О.Н., Хамидулова З.С., Балашов С.В., Гараева Г.Р., Вялов А.И. Исследование свойств цианакрилатного клея при склеивании алюминия и других субстратов // Клеи, герметики, технологии - 2019 - № 4.С.2-8.
16. Овчинникова И.А., Тарасов Д.А., Аронович Д.А., Хамидулова З.С. Исследование оптического волокна с УФ-отверждаемыми акриловыми защитными покрытиями // Клеи, герметики, технологии - 2019 - № 3. С. 2-8.
17. Sineokov A.P., Aronovich D.A., Khamidulova Z.S., Murokh A.F. Reactive adhesives on the basis of (meth)acrylic oligomers // Polymer Science Series D - 2012 - V. 5. N.4 P. 264-279.
18. Мурох А.Ф., Аронович Д.А., Кленович О.Н. Гибридный органо-неорганический клей для сборки литейных песчаных форм // Клеи, герметики, технологии - 2017 -№ 1. С. 2-4.
19. Синеокова О.А., Зайтова Н.В., Сивохина О.С., Червякова Г.Н., Аронович Д.А. Исследование свойств фотоотверждаемых олигоуретан-акрилатных адгезивов // Клеи, герметики, технологии - 2018 -№ 4. С.2-8.
20. Аронович Д.А. Достижения в области повышения термических свойств анаэробных адгезивов. Обзор // Клеи, герметики, технологии - 2019 - № 7,8. (в печати).
21. Аронович Д.А. Модификация свойств анаэробных адгезивов. Обзор современных достижений // Пластич. массы - 2019 - № 7-8. С. (в печати)

Рынок клеев и герметиков в России и мире

Е. Ю. Краснова (rus.asam@mail.ru)

Ассоциации производителей клеев и герметиков (АПКГ)

В настоящее время трудно себе представить практически любую отрасль человеческой деятельности, в которой бы не использовались клеи и герметики, и в которых они бы не занимали жизненно важные позиции. Неудивительно, что индустрия клеев и герметиков сегодня генерирует существенную долю добавленной стоимости в мировую экономику в целом. Считается, что уровень развития промышленности страны определяется уровнем, достигнутым при разработке клеев и герметиков, масштабами их производства и применения.

Двадцатый век стал эрой развития нефтехимии, новых открытий и промышленного производства клеев и герметиков. Сегодня индустрия клеев и герметиков России - наукоемкая и быстро растущая

отрасль промышленности, производит и потребляет продукцию по 60 продуктовым группам.

В докладе рассмотрены данные мирового рынка потребления клеев и герметиков от нескольких независимых экспертов: Европейской ассоциации производителей клеев и герметиков FEICA, и независимого международного агентства Adhesives & Sealants Industry.

Средний ежегодный прирост потребления клеев и герметиков составляет ~4,5% при общем потреблении их в 2017 г. около 16 млн. т с прогнозируемым объемом в 2022 г. более 20 млн. т (53,5 млрд \$). При этом на европейский континент приходится более 35,5% объема потребления (5 млн. т, а доля России в объеме европейского рынка ~8% (400 тыс. т). Наибольшее потребление клеевых материалов происходит в сфере тары и упаковки, а по химической природе – акриловых клеев и герметиков, по типу материалов – на водной основе. По оценке международного агентства DPNA International, Inc. Потребность рынка России в клеях и герметиках составляет 460 тыс. т с ежегодным приростом не менее 5%, при этом импорт материалов составляет ~132 тыс. т. В Россию ввозят клеевую продукцию из более чем 70 стран, а самыми значительными экспортерами в настоящее время являются Германия (31%) и Китай (12%). Основные сферы потребления клеевых материалов в России – это стройка/ремонт, производство мебели, производство тары и упаковки.

По оценке FEICA потребление России в общеевропейской структуре занимает 3-е место после Германии и Франции. По области применения - более 50% мирового рынка занимают клеи для тары и упаковки и строительного назначения. Аналогичная ситуация - и на отечественном рынке. Несмотря на то, что мировой рынок клеев и герметиков играет ключевую роль в общем развитии стран, постоянно обновляемой информации и единого мнения динамики развития рынка среди экспертов нет.

В России официальной статистики по объему потребления клеев и герметиков практически нет. АПКГ собственными силами постоянно проводит мониторинг рынка и делает экспертные оценки по его состоянию. В докладе приводится оценка АПКГ импорта клеев и герметиков за период 2015-2018 гг.

На рынке клеев и герметиков в нашей стране широко представлены как отечественные, так и иностранные компании. Консолидация рынка химической отрасли и клеевого сегмента позволит конечному потребителю получать качественную продукцию, стимулировать

российского производителя, более эффективно решать поставленные задачи перед отраслевыми Ассоциациями.

АПКГ - негосударственная некоммерческая организация, выражающая интересы производителей клеев и герметиков, сырьевых материалов и оборудования для их производства. Среди членов Ассоциации ведущие Российские и зарубежные производители клеев и герметиков, поставщики сырьевых компонентов.

Физико-химические основы создания медицинского клея нового поколения

*Н. М. Сторожок (storozhoknm@tyumsmu.ru), М. Р. Щукин,
К. А. Леонтьева, И. А. Сторожок, К. Р. Муратов
Тюменский государственный медицинский университет,
Тюменский Индустриальный университет*

Одной из актуальных проблем реконструктивной медицины является разработка методов восстановления поврежденных костных тканей. В настоящей работе описана технология получения полусинтетического клея медицинского назначения на основе биополимерных нанокомпозитов в виде полусинтетической полимерной матрицы, содержащего в качестве основы полиуретан, а в качестве наполнителя - природные полисахариды. Полиуретан образуется при взаимодействии 4,4'-дифенилметандиизоцианата с рецинолевой кислотой, составляющей основу касторового масла. В присутствии карбоната кальция происходит омыление триглицеридов масла, образующиеся при этом двух и трехатомные спирты взаимодействуют с диизоцианатом. При этом в среднем за 8 мин образуется вязкая масса, проявляющая выраженные адгезивные свойства. Некоторая часть диизоцианатов образует при реакции с водой карбаминовую кислоту, декарбоксилирование которой обеспечивает вспенивание полусинтетического полимера, формирование пористой разветвленной ультраструктуры. Трехмерная организация нанокомпозита обусловлена многоатомными спиртами. Образующийся биоклей известен как Криптонит. Показано, что Криптонит обладает остеоконструктивными свойствами, способствует постепенному врастанию кости в матрицу полимера и существенному улучшению качества соединения.

Особенностью предлагаемого нами состава является использование в качестве присадки природных полисахаридов, таких как гиалуроновая кислота, пектин, альгинат натрия, хитин, ксантан. Природные полимеры представляют собой многоатомные спирты, состоящие из глюкозы и ряда ее производных, соединенных между собой β -связями. Многочисленные ОН-группы, присутствующие в природном полимере, взаимодействуют с диизоцианатом. Таким образом, в структуре полусинтетического клея создается дополнительное разветвление, которое повышает прочность композита.

Экспериментально была изучена прочность склеивания костной ткани на модели свиных или телячьих ребер. Испытания проводились на универсальной разрывной машине «ИР 5047-50», разрывная способность которой достигает 50 кН. В работе оценивали силу, необходимую для разрыва кости в месте склеивания. Измеряли также силу сжатия, которая приводила к разрушению полимера. Данные выражали в единицах силы, приложенной к единице площади, Н/м². Исследование биополимерных композитов, содержащих в своем составе сложные полисахариды, показало, что прочность полусинтетической полимерной матрицы существенно зависит от природы полисахарида. Результаты представлены в таблице.

Таблица - Сила разрыва места склеивания модельной кости биоклеем с различными полисахаридами

Состав композита	Площадь распила кости, $\times 10^{-4}$, м ²	Сила разрыва, $\times 10^3$, Н/м ²
Сверхсильный монтажный клей «Экон»	начальная сила схватывания	500
Жирные кислоты + СаСО ₃ (Криптонит) (основа)	1,23	800
Основа + гиалуроновая кислота	1,01	1660
Основа + пектин	1,60	138
Основа + альгинат натрия	1,40	2000
Основа + хитин	1,95	1046

Установлено, что Криптониту по прочности нанокompозита существенно уступает лишь пектин (120×10^3 Н/м²). Гиалуроновая кислота и альгинат натрия превосходят Криптонит более чем в 2 и 3 раза, соответственно, хитин - в 1,5 раза. Изучение ударного разрушения материала, составляющего основу новых нанокompозитов, показало,

что к 1 см^2 требуется приложить свыше 2 тонн. Материал при этом трескается, не разрушаясь на фрагменты. Результаты работы показали, что введение природных полисахаридов способствует дополнительному разветвлению в структуре полусинтетического нанокompозита, повышает его прочность и адгезивные свойства.

С использованием растрового электронного микроскопа (увеличение от 5×10^5 до 1×10^6 раз) JSM-6510 LA производства фирмы Japanese Electron Optics Laboratory «JEOL» (Япония) изучена ультраструктура полученных композитов. Было показано, что на всей глубине материала композит имеет ячеистую структуру с наноразмерами пор. Можно полагать, что полученный нами нанокompозит, как и Криптонит, может быть совместим с костной тканью. Osteобласты смогут прорасти в ячеистой структуре новых материалов и дополнительно увеличивать прочность соединения костей. Экспериментальному доказательству этого положения будут посвящены дальнейшие исследования. Таким образом, предложенный нами подход создает перспективы для разработки медицинских клеев нового поколения, перспективных для реконструктивной медицины костной ткани.

**Развитие направления «эластомерные клеи» на кафедре химии
и технологии переработки эластомеров им. Ф. Ф. Кошелева
ИТХТ им М. В. Ломоносова РТУ-МИРЭА**

Л.Р. Люсова (luslr@mail.ru)

***МИРЭА - Российский технологический университет (Институт
тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова), г. Москва***

Кафедра химии и технологии переработки эластомеров им. Ф. Ф. Кошелева (ХиТПЭ) (до 1982 года - кафедра технологии резины) была создана в 1932 г. в ИТХТ им. М.В. Ломоносова в связи с реорганизацией химического факультета МВТУ и является уникальной кафедрой, осуществляющей подготовку специалистов в области не только технологии резины, но и клеевых композиций.

Первым заведующим кафедрой стал А. В. Ермолаев, впоследствии крупнейший специалист в области создания различных клеев. Вслед за ним все заведующие кафедрой (Ф. Ф. Кошелев, А. Е. Корнев, Л. Р. Люсова) не только поддерживали это направление, но и активно его развивали.

Кафедра имела тесные контакты с выдающимися учеными в области адгезии полимеров (С. С. Воюцкий) и физикохимии полимеров (В. Н. Кулезнев), работавшими в МИТХТ. В настоящее время на кафедре работает научная группа, занимающаяся исследованием и разработкой клеевых композиций для крепления различных субстратов, при участии аспирантов, магистрантов и бакалавров.

В докладе рассмотрены вопросы взаимодействия кафедры с различными предприятиями и научными центрами. Особое внимание уделено вехам научной деятельности кафедры, определившим создание на основе разработанных научно-обоснованных подходов эффективных способов крепления различных материалов. Основные научные результаты в вузах концентрируются в кандидатских и докторских диссертациях, которых на кафедре защищено 25, посвященных насущным проблемам технологии клеевых композиций.

Эффекты синергизма в эластомерных адгезионных композициях

Ю.А. Наумова (*naumova_yulia@mail.ru*)

Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова), г. Москва

Эластомерные адгезионные композиции представляют собой гетерогенные, многокомпонентные, многофазные, анизотропные системы. Изучение этих систем связано с решением задач по нахождению оптимальных условий протекания технологических процессов и оптимизации свойств так называемых плохо организованных (диффузных) систем [1]. При этом сложности заключаются в наличии множества неконтролируемых факторов и в отсутствии возможности выделить явления или процессы одной физической природы, зависящие от небольшого числа переменных и представить результаты хорошо интерпретируемыми функциональными зависимостями, параметры которых имели бы физический смысл [2].

Построение рецептов адгезионных составов на практике зачастую осуществляется с применением однофакторного эксперимента. Это приводит не только к необходимости проведения большого массива экспериментальных исследований, что существенно снижает эффективность организации научно-исследовательских работ, но и затрудняет исследование композиционных материалов с учетом процессов, обусловленных взаимодействием всех компонентов

рецептуры [3]. Методология активного многофакторного эксперимента, основы которого были заложены В. В. Налимовым [4], позволяет в полной мере реализовать потенциал смесевых ингредиентов, входящих в рецептуру адгезионных композиций, например, комбинаций полимеров, смол, технологических добавок, наполнителей, компонентов вулканизирующей группы. Это приобретает особое значение в настоящее время, когда современные тенденции рецептуростроения эластомерных материалов подразумевают применение ингредиентов многоцелевого назначения [5-10].

В работе представлены результаты применения разработанных автором методологических принципов идентификации, анализа и формирования синергических систем на примере растворных адгезионных композиций.

В работе предлагается метод количественной оценки синергических эффектов [3], проявляемых комбинациями низкомолекулярных и высокомолекулярных компонентов эластомерных материалов, основанный на использовании аппарата математической химии с привлечением современных физико-химических методов исследований структуры полимерных материалов, программных продуктов и основных приемов статистической обработки данных и планирования эксперимента.

С использованием разработанных топологических принципов интерпретации поверхностей отклика диаграмм состав-свойство и методов корреляционного анализа предложены способы прогнозирования свойств растворных клеевых композиций при варьировании компонентов синергических систем в условиях временного дрейфа и в не охваченных экспериментом областях факторного пространства.

Полученные результаты продемонстрировали, что предлагаемый подход к решению задач рецептуростроения эластомерных адгезионных композиций с заданным комплексом свойств и выбора параметров технологических процессов их переработки, позволяет расширить диапазон условий их эксплуатации, повысить ресурс работы и качество выпускаемых отечественной промышленностью клеев и герметиков.

Литература

1. Налимов В. В. Теория эксперимента. - М.: Наука - 1971 - 207 с.
2. Агаянц И.М. Идентификация, анализ и формирование технологических ситуаций в резиновой промышленности: дис. ... д-ра тех. наук. / Агаянц И.М.;

Московский институт тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова - Москва - 1990 - 554 с.

3. Наумова Ю. А. Синергические системы в многокомпонентных эластомерных материалах: идентификация, анализ и формирование: дис. ... д-ра тех. наук. / Наумова Ю. А.; Московский университет тонких химических технологий им. М. В. Ломоносова - Москва - 2013 - 309 с.

4. Налимов В.В., Голикова. Логические основания планирования эксперимента. – М.: Металлургия -1981 - 128 с.

5. Агаянц И.М. Азы статистики в мире химии. – М.: Изд. МИТХТ - 2012 - 441 с.

6. Поциус А. Клей, адгезия, технология склеивания / Под ред. Комарова Г.В. - СПб. : Профессия - 2007 - 376 с.

7. Технология резины: рецептуростроение и испытания / Под ред. Дика Дж.С; Пер.с англ. Под ред. Шершнева В.А. - СПб.: Научные основы и технологии, 2010 - 620 с.

8. Synergistic effect of polymer and oligomer blends for solution-processable organic thin-film transistors / Lim E., Jung B.J., Chikamatsu M., Azumi R., Yase K., Do L.M., Shim H.K. // Organic Electronics - 2008 - V. 9, № 6. P. 952-958.

9. Pendyala V.N.S., Xavier S.F. Prediction of a synergistic blend composition range based on polymer-solvent interactions // Polymer - 1997 - V. 38. № 14. P. 3565-3572.

10. Создание тепло-, маслостойких клеевых композиций для резинокордных изделий / Третьякова Н.А., Ходакова С.Я., Люсова Л.Р. и др. // Каучук и резина. - 2012 - № 4. С. 27-30.

Ионно-жидкостные акриловые мономеры, полимеры, сополимеры на их основе

М.Д. Ибрагимова (*minaver-ibrahimova@rambler.ru*),

Ф.М. Абдуллаева, З.Н. Пашаева

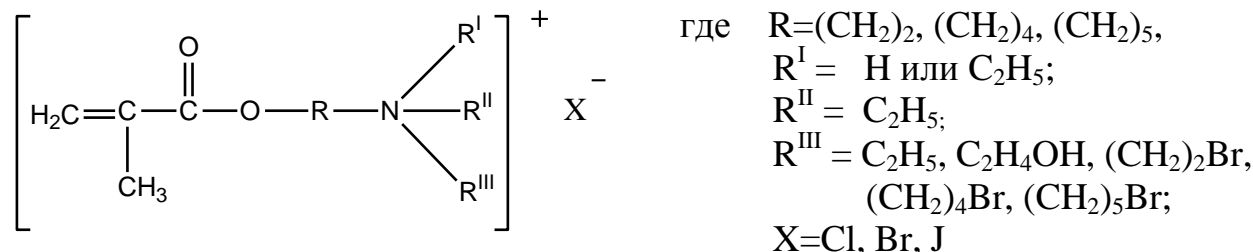
Институт нефтехимических процессов им. академика

Ю.Г. Мамедалиева НАН Азербайджана, г. Баку

Разработка условий синтеза ионно-жидкостных мономеров, полимеров и сополимеров на их основе является одним из перспективных и интенсивно развивающихся направлений химии высокомолекулярных соединений. Интерес к полимерам на основе ионно-жидкостных мономеров обусловлен новым комплексом свойств, присущих как ионным жидкостям, так и высокомолекулярным соединениям, что определяет широкий спектр областей их применения. В частности, полимеры на основе ионно-жидкостных мономеров характеризуются высокой ионной проводимостью, термостойкостью и механическими характеристиками, представляют интерес для получения полимерных

гелей, нашедших применение в качестве сорбента твердых или квазитвердых ионопроводимых элеткролитных матриц.

Нами осуществлен синтез ионно-жидкостных мономеров различного состава на основе метакриловой кислоты и отличающихся длиной спейсера и природой анионного фрагмента:



Состав и структура синтезированных мономеров определены методами ИК- и ЯМР- спектрами, элементного анализа на аппарате Перкин Элмер – 2400.

Из ряда синтезированных ионно-жидкостных мономеров исследована гомо- и сополимеризация N,N-диэтил-N-(2-метакрилоксиэтил)-аммоний хлорида со стиролом и метакриловой кислотой. Основываясь на результатах ¹H ЯМР-спектрального анализа образцов сополимеров, синтезированных при различных соотношениях компонентов, определен мономерный состав сополимера.

Проведенным циклом исследований установлена антимикробная активность ионно-жидкостного мономера и синтезированных полимеров, выявлен CO₂ сорбирующий эффект указанного мономера и полимера на его основе.

Достижения в области эпоксидных адгезивов с повышенной теплостойкостью (по материалам журнала «Клеи, герметики, технологии»)

С. Н. Гладких (kompolit@yandex.ru)

Ассоциация производителей клеев и герметиков

В настоящем докладе обобщены данные публикаций в журнале «Клеи, герметики, технологии» за 2005-2018 гг., касающиеся повышения термической стабильности и прочности эпоксидных адгезивов.

Показано получение эпоксидных полимеров с повышенной теплостойкостью с применением в качестве отвердителей ароматических аминов:

- эвтектической смеси ароматических аминов [1];

- систем на основе продуктов конденсации анилина с формальдегидом Бензоама АБА и Бензамина-Н, содержащих ароматические амины [2];

- Полиама БС-5 - продукта конденсации анилина с формальдегидом и добавкой салициловой кислоты [3].

Показано, что последний отвердитель обладает высокой реакционной способностью при низких температурах, а термомеханические и физико-механические свойства отвержденных им полимеров находятся на уровне свойств полимеров с использованием известных отвердителей: ароматических диаминов – 4,4'-диаминодифенилметана, 4,4'-диаминодифенилсульфона и эвтектических смесей с метафенилендиамином [3]. Этому соответствует анализ литературных данных [4], который показал, что наиболее перспективным и технологичным способом получения аминных отвердителей ароматического типа является конденсация соответствующих анилинов с формальдегидом в присутствии кислотного катализатора.

Представлены [5] результаты испытаний высокопрочных, водостойких и клеевых соединений с теплостойкостью по Мартенсу до 140°C на основе диановых и циклоалифатических эпоксидных смол с использованием модифицированных ароматических аминов, ароматических полиаминоамидов и оригинальных отверждающих систем с каталитическими добавками.

В результате изучения взаимодействия эпоксиноволачной смолы УП-643 с изо-метилтетрагидрофталевым ангидридом с добавками новых азосоединений (катализаторов и структурных модификаторов) различного строения показана возможность создания одноупаковочных эпоксидных композиций с повышенной теплостойкостью и жизнеспособностью до 40 суток при комнатной температуре, отверждающихся при повышенных температурах [6].

Так как реакция полимеризации связующих на основе двух- и трехфункциональных эпоксидных смол и ди- и полиизоцианатов проходит при высоких температурах, для снижения температурного интервала полимеризации связующего на основе изофорондиизоцианата предложены эффективные катализаторы – комплексы хлорида цинка с имидазолом и трибутилфосфатом. Получены полимеры и композиционные материалы (органопластики) с высокими значениями температуры стеклования, модуля упругости и прочности [7]. Наиболее высокие физико-механические, термомеханические и тер-

мические свойства получены на эпоксиизоцианатных связующих на основе эпоксидных смол УП-643, ЭА-БК, УП-610.

Показано, что введение в эпоксиаминные композиции новой отверждающей системы - смолы «Пикар» - комбинации аминифенольных соединений и малеинизированного олигомера позволяет повысить прочность клеевых соединений на 13-75% [8].

Представлены свойства и области применения одноупаковочных эпоксидных клеев серии ЦМК-ОК с латентными системами отверждения, отверждающихся за 2 ч при температуре 120°C или 0,5 ч при температуре 150°C [9], обеспечивающих высокие прочностные свойства клеевых соединений из стали и алюминиевого сплава при температурах от -196 до +200°C. Клеи имеют сравнительно невысокие значения коэффициента линейного температурного расширения (КЛТР), поэтому рекомендуются для склеивания разнородных материалов, деталей, изделий, испытывающих в процессе эксплуатации воздействие повышенных температур: в производстве деталей режущего инструмента, нагреваемых в процессе эксплуатации; для приклеивания магнитов в роторах электродвигателей, крепления других деталей, работающих при нагревании до 150°C и более высоких температур [10], также как и ранее применяемый для этих целей клей УП-5-207.

Литература

1. Еселев А.Д., Бобылев В.А. Отвердители для клеев на основе эпоксидных смол, // Клеи, герметики, технологии - 2005 - № 4, С. 2 - 9.
2. Федосеев М.С., Державинская Л.Ф., Валеев Н.С. и др. Отверждение эпоксидных олигомеров эвтектической смесью ароматических аминов // Клеи, герметики, технологии - 2007 - № 6, С. 22 - 24.
3. Федосеев М.С., Державинская Л.Ф., Цветков Р.В., Кочергин А.В. Свойства полимеров при отверждении эпоксидных смол Полиамом БС-5 // Клеи, герметики, технологии - 2016 - № 7, С 15-19.
4. Чурсова Л.В., Бабин А.Н., Гребенева Т.А. и др. Аминные отвердители на основе 4,4'-метиленабисанилинов для эпоксидных связующих // Клеи, герметики, технологии - 2016 - № 8, С. 8-14.
5. Лапицкая Т.В., Лапицкий В.А., Кученева М.Д., Лапицкий А.В. Новые направления в создании эпоксидных клеев // Клеи, герметики, технологии - 2013 - № 5, С. 7-10.
6. Федосеев М.С., Гусев В.Ю., Державинская Л.Ф., и др. Теплостойкие эпоксидные полимеры ангидридного отверждения // Клеи. Герметики. Технологии - 2017 - № 5, С 7-13.

7. Федосеев М.С., Державинская Л.Ф., Борисова И.А. и др. Теплостойкие полимеры и композиты на основе эпоксиизоцианатных связующих. // Клеи, герметики, технологии - 2018 - № 7, С. 7-14.
8. Медведева К.А., Черезова Е.Н., Новые отверждающие системы для эпоксидно-диановых олигомеров // Клеи, герметики, технологии - 2014 - №10, С. 21-23.
9. Гараева Г.Р., Гладких С.Н., Белинский М.А. Одноупаковочные эпоксидные клеящие материалы с повышенной теплостойкостью // Клеи, герметики, технологии - 2016 - № 8, С. 2-7.
10. Гараева Г.Р., Гладких С.Н. М.А. Белинский Применение одноупаковочных эпоксидных клеев // Клеи, герметики, технологии - 2017 - № 8, С. 2-6.

High thermo-stable silicate - polymer adhesives based on OASS and application in Military Industry

*Oleg L. Figovsky, (figovsky@gmail.com)
Association of Israeli Inventors*

The work describes the properties of soluble, organic silicates and their applications to obtaining nanocomposite materials. We analyzed the properties of the water-soluble high-modulus silicate systems, and their technology for producing. The aim of this paper is the comparison properties of binders based on liquid glass containing strong organic bases silicates. We have shown how these systems are transformed, from lower to higher oligomers, through the formation of the silica sol and the implementation of the sol-gel process for these oligomers. We have conducted advanced research of various aspects of the use of these materials as the binder. Advantages of strong organic bases silicates in the preparation of heat resistant, nanocomposite materials are shown. Ways to obtaining quaternary ammonium silicates and their use to produce nanocomposites are proposed.

Products obtained in this way can be used as a binder in the preparation of nanostructured composite materials, water-based paints, coatings, etc. Modifiers have been proposed for making of hybrid nanostructured composite materials by a sol-gel process. Have been shown of structuring phenomena some aspects, synthesis and application of hybrid materials based on silica with grafted polymers. It has been shown, the possibility of modifying compositions using the nanostructuring agents such as tetrafurfuryloxysilane. This paper also describes methods for the synthesis of products for modifying a sol-gel process using organic soluble

silicates. We are displaying their use for the production of new nanocomposite materials and coatings for protection against various external factors.

Water-soluble silicate containing an organic alkali cation, was prepared by reacting the salt of an organic quaternary ammonium derivative with an amorphous silica. Soluble organic alkali silicates, such as tetrabutylammonium silicate (TBAS) was used as a binder component for self-extinguishing. Developed nanostructuring binder prepared laminar mixing liquid glass containing cations of alkali metals such as sodium; tetrafururyloxysilicate (TFS) and a water-soluble silicate, silicate containing an alkali organic cation such as diazabicyclo[2.2.2]octane-1,4-dium or 1,5-diazabicyclo[3.3.3]undecane-1,5-diuu.

Obtained optimum composition of protective coatings based on organic water-soluble silicates having high strength, durability, density and fracture toughness. Was investigated, diffusion permeability of these coatings, and chemical resistance in a variety of aggressive environments.

Introduction into the composite coating 0.3% additive of tetrafururyloxysilane increases the strength and density of the material approximately 50% throughout the range of investigated content of organic water-soluble silicates. Plastic composite mixture allows making products of any geometry. It should be noted that the compressive strength and deformability of samples of the composite coatings modified TFS additive, were maximal. Studies have shown that the introduction of monomeric additives, leads to a drastic reduction of shrinkage strain. Shrinkage of the composite coating at the age of 28 days was only 0.06%, while the content in the mixture of 3% TFS.

The formation of composite coating structure is accompanied by intense compression of the binder gel by capillary forces fluid intermicellar. To the mixture, without the presence of monomer addition, such liquid is water. Compression of the gel leads to a maximal shrinkage deformation from the start of hardening mixture. Introduction of additives, of FA or TFS in the reaction mixture leads to a substantial reduction of the influence of capillary forces, by reducing the surface tension of the liquid in the capillaries.

A small change in the content of organic water-soluble silicates, dramatically changes the technological characteristics of composite coating. With the reduction of the content of organic water-soluble silicates, there is an increase strength and density of composite coating. The best composition of composite covering has included: 11.23% silicate

binder, 0.34% of monomeric additives and different filler – up to 100%. The composition of the composite coating, modified by the addition of TFS has a high compressive strength and high deformability. Introduction into the composite coating composition, the monomeric TFS additives leads to increased stiffness of the mixture and a very significant reduction of shrinkage strain.

These OASS is used as the adhesives for honeycomb structures and the bunders for reinforced composites for rocket & aircraft industries.

References

1. Figovsky Oleg, Beilin Dmitre: Book “Green Nanotechnology”. Pan Stanford Publishing (USA) - 2017, 538 p.
2. Kudryavtsev Pavel, Figovsky Oleg: Book: “Nanomaterials based on Soluble Silicates”. Lambert Academic Publishing (Germany) - 2014, 241 p.
3. Pat. US9695111 (publ. 2017) Method of producing soluble silicates with organic cations / Figovsky Oleg, Kudryavtsev Pavel. Polymate Ltd., Nanotech Industries Inc.
4. Figovsky Oleg, Beilin Dmitre: Book “Advanced Polymer Concretes and Compounds. CRC Press - 2014, 245 p.

Адгезионные свойства эпоксидных полимеров, модифицированных различными термопластами и их смесями

*И. Ю. Горбунова (giy161@yandex.ru), М. Л. Кербер
Российский химико-технологический университет
им. Д.И. Менделеева, г. Москва*

Эпоксидные смолы широко применяются для получения клеев и связующих. Это обусловлено 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 применение 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.

Свойства модифицированных эпоксидных полимеров во многом

определяются структурой отвержденных композиций, которая в значительной степени обусловлена особенностями процесса отверждения.

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 густоту пространственной сетки. Поэтому изучение закономерностей процессов отверждения и их математическое описание очень важны при получении материалов с заданными свойствами.

В качестве объектов исследований в настоящей работе использовали композиции на основе эпоксидного олигомера ЭД-20, отвержденные дициандиамином и диаминодифенилсульфоном. В качестве модификаторов использовали полисульфон, полиэфиримид, полиэфирсульфон и другие термопластичные полимеры, растворимые в эпоксидном олигомере.

Для композиций, модифицированных термопластами, на свойства отвержденных полимеров влияет ряд факторов: условия совмещения олигомера и полимера, наличие между ними химического взаимодействия; условия отверждения и фазового разделения, если оно происходит; структура отвержденного материала. Химическое взаимодействие между фазой полимера и эпоксидной матрицей приводит к упрочнению материала, с другой стороны увеличение этого взаимодействия может ограничить фазовое разделение и повлиять на структуру сетчатого полимера и теплостойкость. Возможны различные варианты разделения фаз в процессе отверждения: образование зародышей и их рост, спинодальный распад, а также комбинации этих двух механизмов при различных соотношениях скорости фазового разделения и отверждения. Высокая вязкость может уменьшать скорость фазового разделения в системе.

С одной стороны, повышение температуры отверждения приводит к увеличению совместимости полимера – модификатора и отверждающейся системы, с другой стороны, повышение температуры приводит к возрастанию скорости отверждения и, следовательно, более быстрому фазовому разделению. Было показано, что лучшие физико-механические характеристики были получены для композиций, характеризующихся неполным протеканием фазового разделения.

Адгезионная прочность клеевых соединений определяется когезионной прочностью самого клея, адгезионной прочностью на грани-

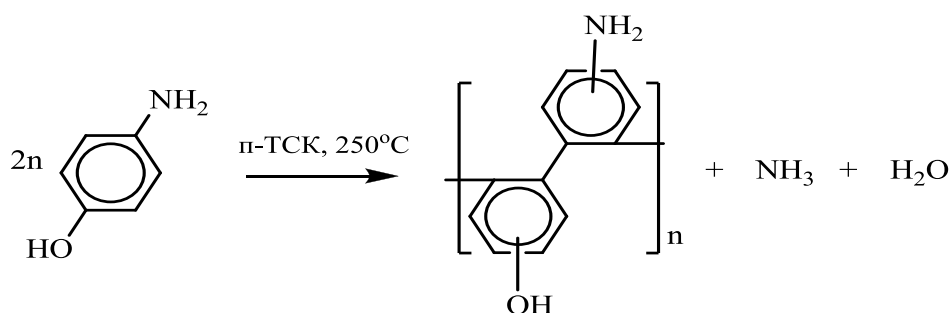
це раздела фаз и внутренними напряжениями на границе раздела фаз. Когезионная прочность обусловлена степенью отверждения и полнотой протекания релаксационных процессов в полимере. Адгезионная прочность при сдвиге клеевых соединений обусловлена как прочностью, так и эластичностью клеевого слоя. Хрупкие 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.

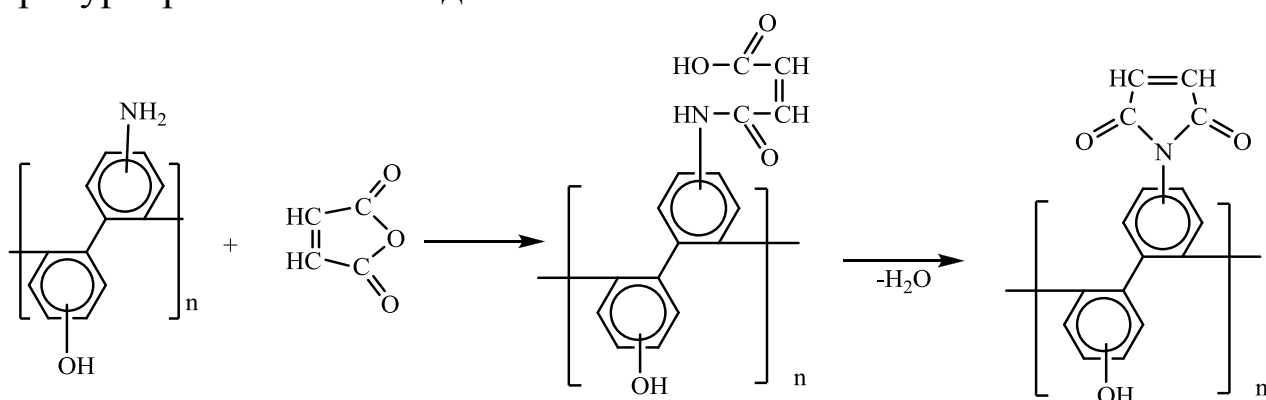
Олигоаминофенилены и их производные - структурирующие модификаторы олигомерно-полимерных систем функционального назначения

Э. Т. Крутько (*ela_krutko@mail.ru*), ***В. И. Грачек, К. В. Вишневский***
Белорусский государственный технологический университет,
г. Минск

Благодаря наличию реакционноспособных функциональных групп в ряде олигомеров и полимеров (алкидные, карбамидо-, феноло-, меламино-формальдегидные, эпоксидные, полиамидные и др.) в качестве модифицирующих реагентов, способных структурировать олигомерно-полимерные системы различного назначения, можно использовать мономерные, олигомерные или полимерные соединения различных классов. Нами исследована возможность использования в качестве модифицирующих реагентов олигоаминофениленов и их производных. Синтез этих соединений осуществляли путем конденсации в расплаве *n*- и *m*-фенилендиаминов, аминифенолов с последующим взаимодействием их с рядом ангидридов циклических и бициклических дикарбоновых кислот в полярных апротонных растворителях (диметилформаид, диметилацетаид, диметилсульфоксид, *N*-метилпирролидон или их смесях) при относительно низких температурах.



В качестве модифицирующих реагентов вышеуказанных олигомеров применяли как полученные олигоамидокислоты (прекурсоры), так и продукты их последующей циклодегидратации, осуществляемые в водоотнимающих средах уксусного ангидрида или хлористого ацетила с использованием третичных аминов или эфиров борной кислоты в качестве катализаторов химической циклодегидратации прекурсоров – олигоамидокислот:



Проведенные экспериментальные исследования показали, что введение малых добавок синтезированных олигомерных соединений в полимер-олигомерные композиции промышленно производимых реакционноспособных смол позволяет улучшить эксплуатационные характеристики формируемых защитных покрытий на металлических поверхностях низкосортной стали. Следует отметить, что особенностью химического строения синтезированных нами олигомерных соединений является наличие в их структуре системы сопряженных связей и отсутствие в элементарном звене слабых алифатических групп и шарнирных гетероатомов, что является предпосылкой получения с их использованием систем с повышенными термическими показателями и улучшенными механическими и защитными свойствами.

Положительные результаты эффективного структурирования в изученных полимер-олигомерных системах получены при формировании защитных покрытий не только из композиций олигомеров растворного типа, но и из порошковых материалов на основе полиамида-6, производимого в промышленных масштабах в Респуб-

лике Беларусь (ОАО «Гродно Химволокно», г. Гродно). Разработаны новые композиционные материалы для триботехнических покрытий на основе алифатического полиамида, фрагментированного имидными группами, синтезированных полифункциональных олигомерных соединений, обладающие сочетанием повышенных параметров деформационно-прочностных и триботехнических характеристик при высокой гидрофобности формируемых покрытий.

Novel method for production of cyanoacrylate monomers

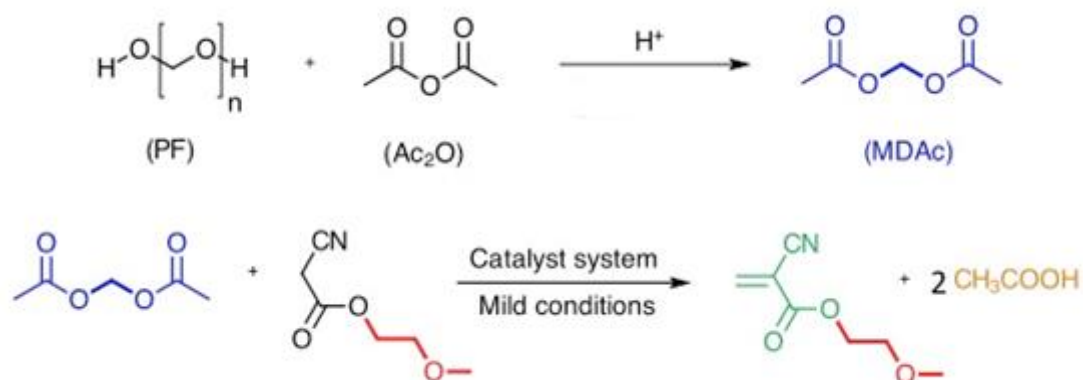
Vladimir Tchaplinski

Afinitica Process Technology, Barcelona, Spain

Cyanoacrylates is the generic name for a family of fast acting adhesives based on esters of 2-cyanoacrylic acid. The estimation of the world production of cyanoacrylate monomers is likely in the range 20,000 – 40,000 tons/year. The only industrial scale process for production of these monomers is the well-known Knoevenagel reaction involving the polycondensation of a cyanoacetate with a source of formaldehyde in a basic medium. Reaction conditions inevitably result in a prepolymer, which must be subjected to a thermal depolymerisation to obtain the monomer. Due to the harsh conditions, this procedure best suits low boiling point monomers or those that do not have thermally labile moieties. This is the reason why the 95% of the cyanoacrylates produced in the world consist of the easily accessed ethyl cyanoacrylate (ECA) monomer, which happens to be a potent lachrymator, whereas monomers such as 2-methoxyethyl (MECA) are non-lachrymatory and odorless but have high boiling points and are less easily accessible in the standard process.

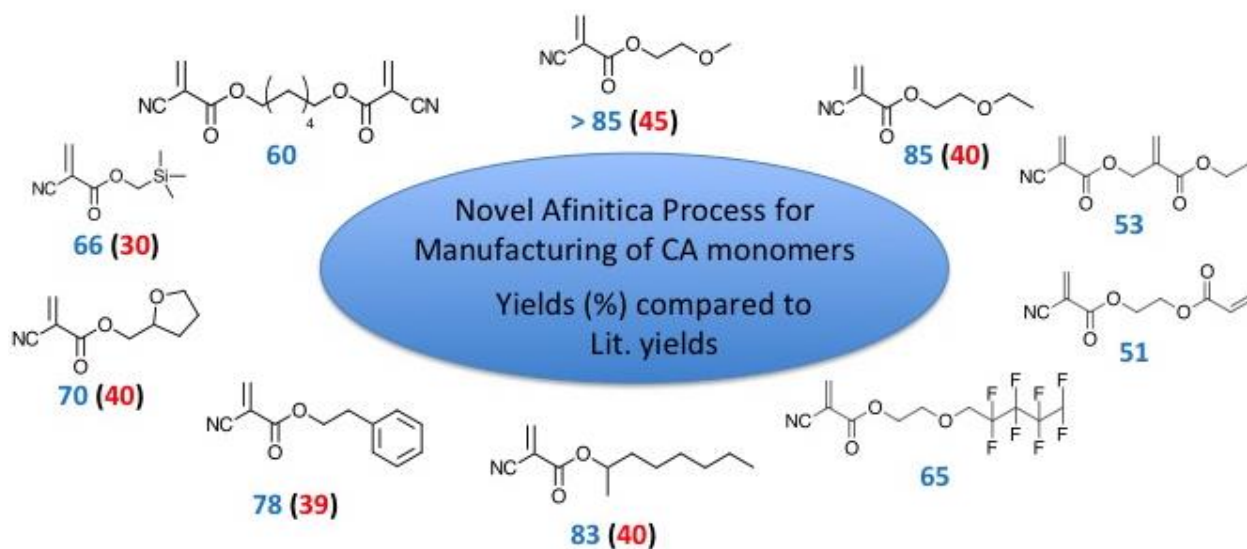
In our search for odorless adhesive compositions, instant adhesives with improved properties, and one component instant structural adhesives we found that the cyanoacrylate monomers others than ECA are very difficult to find in the open market. MECA is not readily commercially available and the material that can be found is of low quality likely because of the difficulties in its synthesis by standard processing. Furthermore structural adhesives require polyfunctional and/or hybrid molecules containing more than one polymerisable function in monomer. Such cyanoacrylates are not available precisely because of the complexity in their multistage synthesis.

To address the lack of accessibility to a broad range of interesting cyanoacrylates a novel process was developed [1] which allows conversion of cyanoacetate esters into cyanoacrylate monomers directly, under mild conditions and with high yields. This process is solventless and can be performed as two consecutive reactions in one pot procedure. It proceeds without mass transfer - so can easily be adapted for constant production in flow reactors. Because of mild reaction conditions it is compatible with many side chains and functional groups.



The starting materials necessary to prepare a methylene transfer agent and catalysts are high volume chemical commodities commercially available from many suppliers at low prices. The reaction uses organocatalyst, so its products and waste streams are free from metals.

This novel process has been scaled in production for example for high quality MECA at >200 kg scale. Applying this process to different cyanoacetates we were able to synthesise a number of new and known substituted cyanoacrylate monomers with yields much higher than the reported in literature.



References

1. Pat. US9670145 (publ.2017). Process for preparing 1,1-disubstituted ethylene monomers / Vladimir Tchaplinski, Stefano Gherardi, Verónica De La Fuente Molina. AFINITICA TECHNOLOGIES, S. L.

Мировые тенденции развития конструкционных акриловых адгезивов

Д.А. Аронович (niip@nicp.ru)
АО «НИИ полимеров», г. Дзержинск

К конструкционным акриловым адгезивам относятся анаэробные, УФ-отверждаемые, двухкомпонентные акриловые и цианакрилатные адгезивы, которые отверждаются по полимеризационному механизму. Объем мирового рынка таких адгезивов в 2016 г. составил более 10 млрд.\$, а к 2021 г. прогнозируется увеличение до 13,5 млрд.\$. Несмотря на то, что история разработки акриловых адгезивов насчитывает уже более 50 лет, постоянно проводятся работы по усовершенствованию свойств и созданию новых композиций.

В докладе на основе анализа научно-технической и патентной информации приводятся данные о современных достижениях в области конструкционных акриловых адгезивов [1-18].

Анаэробные адгезивы (АА) широко используются в промышленности для стопорения и герметизации металлических резьбовых, гладких, фланцевых соединений и уплотнения литьевых деталей. Основой АА являются (мет)акриловые олигомеры и мономеры, которые полимеризуются под воздействием радикального инициатора и окислительно-восстановительных систем с образованием прочных сшитых полимеров, устойчивых в агрессивных средах, при воздействии вибрации и ударных нагрузок. Несмотря на многочисленные патенты и публикации в области составов АА, работы по их усовершенствованию и модификации продолжаются постоянно и направлены, в основном, на повышение скорости отверждения на различных поверхностях и снижение чувствительности к ингибированию кислородом воздуха, повышению адгезионных свойств, снижению токсичности применяемых компонентов, повышению термической стабильности отвержденных материалов и других технологических и эксплуатационных свойств.

Одной из важных задач является повышение адгезионной прочности, обычно решаемой за счет применения полярных мономеров и олигомеров и введением адгезионных промоторов. В качестве компонента АА, повышающего адгезионную прочность, часто используют (мет)акриловую кислоту, которая, однако, обладает неприятным запахом и является достаточно токсичным соединением. Поэтому предложены новые адгезионные промоторы для АА - лабильные соединения, содержащие блокированную (мет)акриловую кислоту, которые можно синтезировать, например, реакцией метакриловой кислоты с виниловыми эфирами.

Важной проблемой при использовании АА является возможность их использования на замасленных поверхностях. Снижение чувствительности АА к замасленным поверхностям может быть достигнуто введением в состав биоразлагаемых пластификаторов на основе соевого масла и масла канолы или их алкиловых эфиров, которые практически не влияют на скорость отверждения и прочностные характеристики. ОУА, синтезированные на основе биовозобновляемого сырья, представляющего собой различные природные масла и обладающие биоразлагаемостью, нетоксичностью, малым содержанием летучих, а также на основе малополярных биополиэфиров, позволяют также получать АА с малой чувствительностью к замасленным поверхностям.

С целью снижения чувствительности АА к кислороду воздуха при отверждении в их состав рекомендуют вводить глицериновые эфиры ненасыщенных жирных кислот, льняное масло и др. АА на основе олигоэфиракрилатов, синтезированных взаимодействием димеризованной жирной кислоты, гликоля, метакриловой кислоты, проявляют меньшую чувствительность к замасленным поверхностям.

Использование в АА телехелевых функционализированных метакрилатом полиакрилатов, которые могут быть получены методом контролируемой радикальной полимеризации с передачей цепи в присутствии металлсодержащих катализаторов, позволяет повысить физико-механические свойства, в частности стойкость анаэробных прокладок в машинном масле при 150°C. При этом металлсодержащий катализатор полимеризации играет роль дополнительного ускорителя отверждения.

Герметизирующая способность АА может изменяться за счет введения в их состав наномодификаторов (бемит, наносеребро, углеродные нанотрубки). Показано, что применение наномодификаторов в

анаэробных прокладках приводит к повышению коэффициента теплопроводности, уменьшению фреттинг-коррозии, увеличению стойкости к вибрационным нагрузкам. Введение в АА многостенных углеродных нанотрубок и нано- Al_2O_3 способствует повышению адгезионной прочности и существенному снижению чувствительности к зазору в клеевых соединениях.

Повышение герметичности фланцевых соединений, в том числе при повышенных температурах, с использованием анаэробных прокладок происходит за счет введения в их состав водных растворов силиката натрия или борной кислоты. С целью уплотнения фланцевых соединений в двигателях автомобилей предложены анаэробные прокладки, обладающие высокой эластичностью как в исходном состоянии, так и после воздействия температур 120-150°C, а также способностью соединять замасленные поверхности и совместимые в жидком состоянии со средами, используемыми в автоматических трансмиссиях и моторными маслами. Композиции получают добавлением мелких частиц типа «ядро-оболочка», состоящих из каучукового полимера в качестве ядра, и оболочки из стеклообразного полимера. Анаэробную прокладку, стойкую в тосоле (50%-ный раствор этиленгликоля, 120°C, 250 ч) и обеспечивающую хорошую герметичность, получают, используя в качестве основы метакрилированные гидрированные полибутадиены и ОУА, содержащие фрагменты гидрированного полибутадиена.

Улучшение смазывающих свойств АА, т.е. снижения коэффициента трения при затяжке соединений, происходит при введении в состав совместно двух наполнителей – графита и порошка полиэтилена.

С целью обеспечения легкости разборности резьбовых соединений, особенно после воздействия повышенных температур (до 300°C), рекомендуется вводить в термостойкие АА в качестве наполнителей дисульфид молибдена, графит, тальк, диоксид кремния, силиконовое масло с концевыми гидроксильными, гидроксильными, эпоксидными или винильными группами. Надежную разборность отвержденного АА, особенно при стопорении резьб большого диаметра, можно достичь за счет введения в его состав канифоли, эфиров канифоли с температурой размягчения около 85°C и порошкообразных полимеров (ПВХ, нейлон, полиэтилен). Разборность соединений при нагреве или воздействии слабых кислот может достигаться за счет применения в АА мультифункциональных

α -алкоксиалкил(мет)акрилатов, которые синтезируют взаимодействием ненасыщенных виниловых эфиров с (мет)акриловой кислотой.

Существенное увеличение термических характеристик АА стало возможно за счет использования в составе АА олигоэфиров, содержащих (изо)циануратные циклы, силоксановые структуры, ароматические звенья, карборановые циклы, силсесквиоксаны, имиды и имидсодержащие олигомеры. Применение аллилсодержащих мономеров, способных к перегруппировке Клайзена, цианатных эфиров, олигоэтиленмалеинатэндометилентетрагидрофтالاتов повышает термо- и теплостойкость отвержденных АА.

Ударопрочность и изностойкость АА в резьбовых соединениях были улучшены за счет использования в качестве наполнителей модифицированного (капсулированного) с поверхности карбида титана, бутилкаучука и органобентонита.

Важной проблемой при массовом применении АА является устранение выделяющегося избытка АА на открытую поверхность деталей и поверхностная герметизация деталей, соединяемых с помощью АА. Для этого предложены АА с двойным механизмом отверждения – анаэробным в зазоре и под действием УФ-облучения на поверхности. Показано, что образование полимера на поверхности под воздействием УФ-излучения приводит одновременно к увеличению скорости анаэробного отверждения в зазоре, что возможно связано со снижением диффузии кислорода воздуха в еще неотвержденный АА в зазоре.

В связи с тем, что многие компоненты инцирирующих систем являются токсичными соединениями и, в связи с возрастающими требованиями по безопасности продукции, поиск исследователей направлен на синтез альтернативных менее токсичных соединений, позволяющих сохранить или повысить скорость отверждения АА. Так, предложены в качестве ускорителей N-алкилзамещенные тетрагидрохинолина (ТГХ), синтезированные взаимодействием ТГХ и глицидола. Реакцией ацетилирования ТГХ и индола в пиридине могут быть получены соответствующие амиды, которые также ускоряют отверждение АА, при этом обладают меньшим запахом и являются менее токсичными, чем традиционно используемые амины. Синтезированные производные фенилендиамина обеспечивают стабильность АА при хранении и повышенную скорость отверждения: через 15 мин после отверждения момент страгивания составляет

около 50% от конечного значения, что выше, чем при использовании традиционных ускорителей АФГ и диэтил-*n*-толуидина.

Повышения скорости отверждения на Cu, Fe, Al, Zn, нержавеющей стали, неметаллических материалах достигают при введении в АА 5% мас. мономера - метилакриламида этилендиметиламина, синтезированного взаимодействием метилметакрилата и N,N-диметилэтиленамина.

С целью снижения токсичности предложено получать полимерные ускорители на основе полистирола, поливинилового спирта, полиметакрилата и др., например, полимерные ускорители, содержащие связанный гидразин или толуидин, на основе сополимера стирола и малеинового ангидрида, которые не уступают по скорости отверждения и прочностным характеристикам традиционным ускорителям - диметил-*p*-толуидину и АФГ. Предложены производные фенилгидразина, которые также проявляют повышенный эффект ускорения отверждения. В качестве ускорителей отверждения АА вместо обычно используемых третичных ароматических аминов могут применяться бензоксазины и енамины.

Снижение токсичности АА, связанной с использованием в их составе ароматических аминов, а также улучшение физико-механических свойств, возможно за счет новых олигоуретан-акрилатов (ОУА), содержащих аминную функциональность.

Известно, что применяемый в промышленных АА в качестве ускорителя отверждения сахарин (*орто*-бензосульфимид (БСИ) относится к канцерогенным веществам, поэтому проводятся исследования по поиску альтернативных сахарину ускорителей, например, сульфимидов и сульфамидов, окисленного аналога сахарина или его серасодержащий аналог, а также N-замещенные сахарина.

Для расширения сырьевой базы предложен новый класс ускорителей отверждения АА, которые не уступают широко применяемому АФГ и даже превосходят его по конечным прочностным показателям. К таким соединениям относятся тритиадиазапентанены (пенталены).

Используемый в АА гидропероксид кумола (ГПК) имеет неприятный запах и является токсичным продуктом, поэтому предложено в качестве инициатора полимеризации применять аддукты пероксида водорода с мочевиной, аддукты пероксида водорода с акриламидом или с пирролидоновыми соединениями. Возможно получение и применение в АА пероксида, связанного с полимерной матрицей, например, полистирол/малеиновая кислота/пероксид. Возможно заме-

нить ГПК в АА на окисленные соли тетраалкиламмония, например, персульфат тетрабутиламмония или перборат тетрабутиламмония, которые легко растворяются в (мет)акриловых мономерях. Повышенную скорость отверждения с достижением более 75%-ной конечной прочности за первый час отверждения, в том числе на деталях с эпоксидным покрытием, а также более высокой конечной прочностью имеют АА, в состав которых вводят специальные адгезионные промоторы - хелатные соединения алюминия или циркония. Для ускорения отверждения АА, особенно на нержавеющей стали, можно вводить в композиции ускоритель, представляющий собой раствор хлорида лития и уретанмочевины в 1-метилпирролидоне, а также использовать в качестве мономеров - разбавителей 2-феноксиэтилметакрилат и 3-фенокси-2-гидроксипропилметакрилат.

При склеивании электрических и электронных компонентов для обеспечения электрической проводимости АА рекомендуется вводить в состав ионные жидкости различной природы. Отверждение АА возможно за счет применения электромагнитного излучения. При этом композиции, наряду с известными компонентами, должны содержать ферромагнитные соединения (феррит, аморфный углерод, сажа, графит). Описана магнитная активация отверждения АА под воздействием внешнего магнитного поля. Такие АА содержат соль двухвалентной меди $\text{Cu}[\text{BF}_4]_2$ и магнитные наночастицы CoFe_2O_4 , покрытые оболочкой из MnO_2 . При воздействии на клеевое соединение внешнего магнитного поля отверждение АА в соединениях металл-металл, металл-стекло происходит в течение 30 с.

УФ-отверждаемые адгезивы широко применяются в электронике, различных промышленных областях и в медицине благодаря их технологичности, высокой надежности и долговечности. Модификация УФ-отверждаемых адгезивов направлена на получение составов, обладающих высокой адгезией, оптической прозрачностью, термостабильностью, виброустойчивостью, низкой усадкой и напряжениями, малым газовыделением, ремонтпригодностью, влагостойкостью и стойкостью к термоциклированию, а также способных отверждаться при облучении светодиодными лампами. Развиваются направления по созданию гибридных адгезивов, по поиску новых фотоинициаторов, по снижению чувствительности к кислороду воздуха, например, за счет использования тиеновой полимеризации.

Конструкционные двухкомпонентные акриловые адгезивы (Second Generation Adhesives - SGA), способные отверждаться на различных

полимерных и металлических субстратах, в том числе замасленных, по объему рынка в настоящее время приближаются к эпоксидным и уретановым адгезивам. Поиски исследователей направлены на снижение запаха за счет использования альтернативных метилметакрилату мономеров, разработку новых систем инициирования, на увеличение эластических свойств с сохранением высокой адгезии, повышение термической стабильности, создание нанокompозитных адгезивов. Для склеивания низкоэнергетических субстратов (полипропилена, полиэтилена и фторопласта) разработаны аэробноотверждаемые акриловые адгезивы, содержащие новые иницирующие системы на основе триалкилбора.

Усовершенствования в области цианакрилатных адгезивов, отверждающихся по анионному механизму, направлены на повышение влагостойкости, термических свойств, скорости отверждения на различных субстратах, устранению побеления. Развивается направление по созданию двухкомпонентных клеев, сочетающих высокую скорость отверждения цианакрилатов и функциональные свойства эпоксидов. Важным является поиск новых доступных методов синтеза мономерных цианакрилатов, обеспечивающих высокий выход продуктов и их чистоту, особенно необходимую для адгезивов медицинского назначения, а также возможность синтеза новых мономеров, в том числе мультифункциональных, используемых для сшивки цианакрилатных полимеров.

Литература

1. Lees W.A. The science of acrylic adhesives // Brit. Polymer J. - 1979 - V. 11, № 2. P. 64-71.
2. Stamper D.J Curing characteristics of anaerobic sealants and adhesives // Brit. Polymer J. - 1983 - V. 15. P. 34-39.
3. Ch.W. Boeder Ch.5. Anaerobic and structural acrylic adhesives P. 217-243 in "Structural Adhesives. Chemistry and Technology" Edited by S.R. Hartshorn - 1986. Plenum Press. N.J.
4. Притыкин Л.М., Кардашов Д.А., Вакула В.Л. Мономерные клеи. М.: Химия - 1988 - 176 с. ISBN 5-7245-0059-0.
5. Сивергин Ю.М., Усманов С.М. Синтез и свойства олигоэфир(мет)акрилатов. М., Химия - 2000 - 420 с. ISBN 5-7245-1191-6.
6. Richard D. Rich, Ch.39. Anaerobic adhesive, P.761-774 in "Handbook of adhesive technology", Edited by A. Pizzi & K. L. Mittal, 2003. The Second Ed. CRC Press, Boca Raton, FL,

7. Klemarczyk P., Guthrie J. Ch. 5. Advances in anaerobic and cyanoacrylate adhesives P.96-131 in “Advances in structural adhesive bonding”, Edited by D.A. Dillard - 2010. CRC Press LLC.
8. Синеоков А.П., Аронович Д.А., Хамидулова З.С., Мурох А.Ф. Реакционные адгезивы на основе (мет)акриловых олигомеров // Клеи, герметики, технологии 2012 - № 1. С.10-17 и № 2. С.13-21. Sineokov A.P., Aronovich D.A., Khamidulova Z.S., Murokh A.F. Reactive adhesives on the basis of (meth)acrylic oligomers // Polym. Sci. Ser. D - 2012 - V. 5. № 4. P. 264-279. doi:10.1134/S1995421212040168.
9. David Birkett, David Condron, Ch.13. Anaerobic adhesive, P.367-384 in “Handbook of adhesive technology”, Edited by A. Pizzi & K. L. Mittal - 2018 The Third Ed. Taylor and Francis Group, LLC. N.J.
10. Аронович Д.А. Современные достижения в области повышения термических свойств анаэробных адгезивов. // Клеи, герметики, технологии. 2019. № 7 (в печати)
11. Аронович Д.А. Достижения в области иницирующих систем отверждения анаэробных адгезивов // Клеи, герметики, технологии - 2019. - № 9 (в печати)
12. Аронович Д.А. Модификация свойств анаэробных адгезивов. Обзор современных достижений // Пластич. массы - 2019. № 7-8. (в печати).
13. Ali Javadi, Hamideh Shokouhi Mehr, Masoud Sobani, Mark D. Soucek. Cure-on-command technology: A review of the current state of the art // Progress in Organic Coatings - 2016 - V. 100. P. 2-31.
14. Alessandra Vitale, Giuseppe Trusiano, Roberta Bongiovanni. UV-Curing of Adhesives: A Critical Review // Rev. Adhes. and Adhes - 2017 - V. 5. N. 2. P.105-161.
15. Emmanuel Pitia, John Hill Reactive acrylic adhesives Ch.12. P. 350-3365 in “Handbook of adhesive technology”, Edited by A. Pizzi & K. L. Mittal - 2018. The Third Ed. Taylor and Francis Group, LLC. N.J.
16. Abolfazl Tutunchi, Rahman Kamali, Abbas Kianvash Adhesive strength of steel-epoxycomposite joints bonded with structural acrylic adhesives filled with silica nanoparticles // J. Adhes. Sci and Technol - 2015 - V. 29. N. 3. P. 195-206.
17. G. L. Jialanella, S. Feng, P. Nickias, T. Ristoski The Evaluation of Alkyl Borane Compounds and Imidazole Borate Complexes as Initiators for Acrylic Adhesives Bonding Low Energy Substrates // J. Adhes - 2014 - V. 90. P. 269-278.
18. Raja P.R. Cyanoacrylate Adhesives: A Critical Review // Rev. Adhes.and Adhes - 2016 - V. 4. N 4. P. 398-416.
19. Аронович Д.А. Современные достижения в области цианакрилатных адгезивов. Синтез цианакрилатных мономеров // Клеи, герметики, технологии - 2018 - № 10. С. 5-14.
20. Аронович Д.А. Современные достижения в области цианакрилатных адгезивов. Механизмы полимеризации цианакрилатов и их прикладное значение // Клеи, герметики, технологии - 2018 - № 12. С. 2-8.
21. Аронович Д.А. Современные достижения в области цианакрилатных адгезивов. Исследования модификации адгезивов // Клеи, герметики, технологии - 2019 - № 1. С. 2-13.

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

Конструкционные термостойкие клеи для авиакосмической отрасли

В.Ф. Аристов, О.К. Кошелева (*info@niikam.ru*)

***Научно-исследовательский институт космических
и авиационных материалов, г. Переславль-Залесский***

Широкое внедрение композиционных материалов в авиакосмической отрасли для создания облегченных летательных аппаратов и сверхточного оборудования (антенн) обусловило большой спрос на конструкционные клеи [1] российского производства. В частности, при создании рефлекторов космических антенн используются клеи холодного отверждения, так как высокие температуры при склеивании способствуют термодетформациям и нарушению точных настроек антенн.

В ООО «НИИКАМ» разработан новый клей холодного отверждения НИИКАМ-ХОВТ с рабочей температурой от -150 до $+150^{\circ}\text{C}$, отвечающий всем требованиям эксплуатации в условиях космоса, включая низкое газовыделение (общая потеря массы без воды, ПМР, 0,8%, легкоконденсирующиеся вещества, ЛКВ, 0,02%). Клей имеет достаточное время жизни и тиксотропную консистенцию для удобного нанесения на большие и вертикальные поверхности, отверждается при комнатной температуре в течение одних суток, при 65°C 1 час, при 120°C 20 минут.

По сравнению с российскими аналогами ВК-9 и К-300-61, клей НИИКАМ-ХОВТ имеет более высокие температуру стеклования, прочность при растяжении и сжатии, а также меньшее значение коэффициента теплового расширения.

На рисунке показана прочность при сдвиге для клеев НИИКАМ-ХОВТ, ВК-9 и К-300-61, измеренная в диапазоне температур от 20 до 250°C для алюминиевого сплава Д16АТ, обработанного по Пиклинг-процессу при условиях отверждения: 25°C , в течение 1 суток при давлении 0,1 МПа.

Из рисунка видно, что НИИКАМ-ХОВТ имеет большую прочность при сдвиге, чем российские клеи холодного отверждения, особенно при температурах от 40 до 150°C , то есть является существенно более термостойким и сопоставимым по своим

свойствам с импортным клеем Loctite EA 9394 AERO (Henkel, США). Клей НИИКАМ-ХОВТ имеет также высокую прочность при сдвиге для армированных пластиков (таблица).

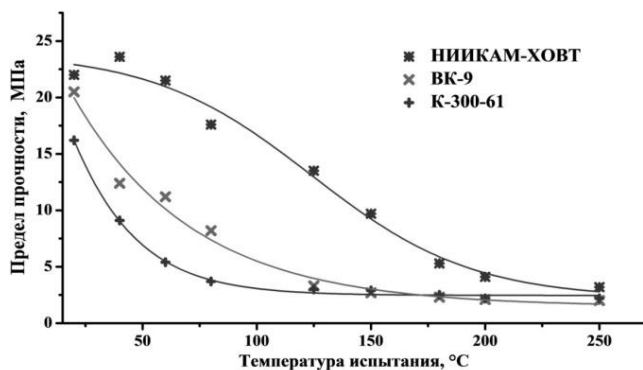


Рис. Прочность при сдвиге для клеев НИИКАМ-ХОВТ, ВК-9 и К-300-61 при температуре от 20 до 250°С

Таблица. Прочность клея НИИКАМ-ХОВТ при сдвиге для соединения углепластик-углепластик

Наименование параметра	Значение параметра
Предел прочности при сдвиге для углепластика НИИКАМ-РС/УМТ 49, МПа:	
- при температуре 20 °С	22,0
- при температуре 150 °С	12,0

Клей НИИКАМ-ХОВТ выпускается в двухкомпонентных картриджах, для ручного и автоматизированного нанесения с помощью механического или пневматического пистолетов, соответственно. Цифровая система дозирования удобна для больших производств, обеспечивает оптимальный выбор режимов нанесения клея с учетом особенностей склеиваемых деталей.

В ООО «НИИКАМ» также разработана и выпускается термостойкая клеевая пленка НИИКАМ-КП, которая широко используется в российской космической отрасли для склеивания композиционных обшивок с металлическими и кевларовыми сотовыми заполнителями в процессе термовакуумного формования, для склеивания армированных пластиков и больших конструкций на их основе. Основным преимуществом клеевой пленки НИИКАМ-КП перед имеющимися российскими аналогами является невысокая температура термоотверждения (120°С в течение 3 часов) при термостойкости до температур более 150°С и малом газовыделении. По прочности и термостойкости НИИКАМ-КП аналогичен клеевой пленке Cytac FM-300 (Cytac Industries, USA).

Литература

1. Handbook of Adhesives and Sealants. Versailles, France: Elsevier Science. Edited by Philippe Cognard - 2005 - V. 1, Ch. 5. - P. 215-347.

Одноупаковочные клеи конструкционного назначения

Г. Р. Гараева, А. И. Вялов, Р. Р. Мартынова, М. А. Белинский
(*info@kompozit-mv.ru*)

АО «Композит», г. Королёв, Московская область

В АО «Композит» разработаны одноупаковочные клеи горячего отверждения, обеспечивающие высокие прочности клеевых соединений из стали и алюминиевого сплава при температурах от -196 до $+200^{\circ}\text{C}$. Благодаря сравнительно невысоким значениям коэффициента линейного температурного расширения (КЛТР) разработанные клеи рекомендуются для склеивания разнородных материалов, испытывающих в процессе эксплуатации воздействие повышенных температур. В таблице представлены четыре клея этого типа, отличающиеся вязкостью, прочностью клеевых соединений при температурах 150 и 200°C , назначением [1].

Клеи не вызывают коррозию нержавеющей и углеродистой сталей, меди, алюминиевых и титановых сплавов, хранятся не менее 6 месяцев при температуре от 1 до 5°C , радиационностойкие к воздействию гамма-излучения с суммарной дозой 300 Мрад.

Ускоренные климатические испытания (УКИ) подтвердили сохранение свойств клеев (прочностей при сдвиге и отрыве клеевых соединений конструкций из стали) в течение 25 лет.

Клей КМК-1 нашел применение при склеивании разнородных материалов (приклеивание графитовых колец к нержавеющей стали, латуни), при приклеивании магнитов к корпусу магнитной муфты электронасосных агрегатов, при склеивании ферритовых сердечников, при производстве громкоговорителей (намотка эмалированного провода на алюминиевый каркас).

Клей КМК-9 опробован и применяется в производстве кремниевых эпитаксально-планарных диодов (в керамополимерном корпусе), предназначенных для выпрямительных устройств вторичных источников электропитания (ВИП) в аппаратуре специального назначения. С применением клея изготовлены диоды, проведены их квалификационные испытания, в том числе к воздействию термоциклов от -60°C до $+125^{\circ}\text{C}$. Клей КМК-9 успешно применен для склеивания деталей режущего инструмента, работающего в условиях ударных нагрузок при штамповке металлических листов толщиной $0,5$ мм.

Таблица - Характеристики клеев
(режим отверждения 2 часа при +120°C)

Показатели		Значение показателя для клеев			
		КМК-1	КМК-9	ЦМК-ОК-НБ	ЦМК-ОК-35
Прочность при сдвиге (МПа), при температуре, °С	20	14,3 (АМГ6); 15,0 (Ст20)	17,1 (АМГ6); 20,0 (Ст20)	15,5 (АМГ6)	11,0 (АМГ6)
	150	15,0 (АМГ6); 18,0 (Ст20)	6,0 (АМГ6); 7,0 (Ст20)	5,5 (АМГ6)	10,0 (АМГ6)
	- 60	16,0 (Ст3)	22,0 (Ст3)		
	- 196			17,0 (АМГ6)	13,4 (АМГ6)
Прочность при отрыве при 150°C, МПа		24,0	7,0	-	-
Температура стеклования, T _g , °С		149	138	126	150
Модуль упругости, МПа, при температуре 20 °С/150 °С/200 °С		5250/306/185	5170/138/133	4570/34/32	5150/1810/387
КЛТР, $\alpha \cdot 10^6$ 1/К, в диапазоне температур, °С					
-60 ÷ 20		41	44	39	32
20 ÷ 150		112	135	131	60
-60 ÷ 150		85	100	96	50
Общая потеря массы, % / ЛКВ, %		0,3/0,0	0,1/0,1	-	0,3/0,0

Клей ЦМК-ОК-НБ с гексагональным нитридом бора (ГНБ) в качестве наполнителя успешно опробован для вакуумплотного склеивания кварцевого оптоволокон с коваром 29НК. Установлено, что соединения на клее ЦМК-ОК-НБ выдерживают воздействие не менее 10 термоциклов в интервале температур от -70°C до +90°C, обеспечивает уровень герметичности ввода оптоволокон в корпус по величине натекания пробного газа (гелия) не более $6,65 \cdot 10^{-3}$ Па·см³/с. Клей ЦМК-ОК-НБ успешно применен для склеивания ферритовых сердечников.

Клей ЦМК-ОК-35 с ГНБ в качестве наполнителя может применяться для склеивания разнородных материалов, испытывающих в процессе эксплуатации воздействие динамически изменяющихся механических нагрузок и температурных полей, так как соединения на клее ЦМК-ОК-35 работоспособны в интервале температур от -196°C до +200°C, в условиях гармоничного нагружения/разгружения с частотой от 1300 до 1400 Гц. Клей ЦМК-ОК-35 использован для

склеивания разнородных материалов (сталь-пьезокерамика) в производстве вибрационных сигнализаторов уровня, устойчивых в условиях циклического изменения температур (до 200°C) и вибраций.

На разработанные клеи выпущены технические условия: ТУ 20.52.10.120-813-56897835-2018 «Клеи конструкционные марок КМК-1 и КМК-9», ТУ 20.52.10.120-744-56897835-2017 «Клеи одноупаковочные марок ЦМК-ОК-НБ, ЦМК-ОК-35».

Литература

1. Гараева Г.Р. Одноупаковочные эпоксидные клеи // Клеи, герметики, технологии - 2017 - № 8. С. 2-5.

Разработка полиуретановых токопроводящих клеев

*С.Н. Гладких (kompolit@yandex.ru), Т.В. Мухомад, Л.Р. Люсова
НПФ «Адгезив», г. Владимир;
МИРЭА - Российский технологический университет (институт
тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова), г. Москва*

В различных областях техники требуется обеспечение электрического контакта между соединяемыми поверхностями за счет использования электропроводящих клеев. Их применяют в клеевых соединениях конструкций, в антеннофидерных устройствах для снятия статического электричества. Часто для этого применяются жесткие эпоксидные клеи, существенно теряющие свои прочностные характеристики в процессе хранения изделий.

Известен полиуретановый (ПУ) двухкомпонентный токопроводящий клей ПУ-ТК-18 с порошком никеля карбонильного, удельным объемным электрическим сопротивлением $\rho_v \leq 5 \cdot 10^{-2}$ Ом·м [1], применяемый в изделиях РКТ для наклеивания алюминиевой фольги, металлизированных пленочных и тканевых материалов с целью снятия зарядов статического электричества. Существенный недостаток клея ПУ-ТК-18 - падение проводимости на 3-4 порядка после имитации 20 лет хранения клея. Прочность при отрыве соединений алюминиевого сплава возросла в 2 раза, прочность при растяжении - на 30-68% в процессе хранения в течение 26 лет.

Клей ПУ-ТК-18 недостаточно эластичен, тогда как требуются эластичные токопроводящие клеи для приклеивания токопроводящих

эластомерных ПВХ-покрытий, других гибких покрытий на любые поверхности и к медной ленте внутри помещений. Поэтому разрабатывался ПУ клей со стабильной проводимостью, повышенной эластичностью на основе практически линейных уретановых компонентов с углеродными наполнителями.

В качестве основы выбран гидроксилсодержащий термопластичный эластичный полиуретан (с содержанием гидроксильных групп до 0,1%) с сильной склонностью к кристаллизации, определяющей скорость отверждения клея с обеспечением клеевого контакта с повышенной когезионной прочностью и гибкостью, отличной адгезией к синтетическим материалам, даже к ПВХ [2].

С целью повышения адгезионной и когезионной прочности выше температуры размягчения в клеевую композицию вводили отвердитель - уретановый форполимер, содержащий 4-7% изоцианатных групп, - продукт взаимодействия 4,4'-дифенилметандиизоцианата (МДИ) и олигоэфира. Проводили исследования по подбору качественного и количественного состава бинарного наполнителя из электропроводных марок техуглерода, графита.

Для комбинаций компонентов определяли технологические, электрические и прочностные характеристики. Проводили исследования по влиянию растворителя на кинетику отверждения и прочностные характеристики клеевых составов, по зависимости их проводимости, адгезионной и когезионной прочности от содержания наполнителя и отвердителя, выбраны оптимальные рецептурные составы, характеристики которых представлены в таблице.

Таким образом разработаны ПУ клеевые композиции трех типов:

- быстроотверждающаяся (за 3-4 ч), эластичная одноупаковочная композиция ТК/5 с хорошей проводимостью, но не высокой когезионной прочностью, полученная наполнением раствора термопластичного ПУ.

- одноупаковочный клей ТК/23, обеспечивающий высокую прочность соединений алюминиевой фольги при расслаивании, прочность при растяжении на основе уретанового форполимера с ~7% изоцианатных групп, отверждающийся влагой из воздуха или на склеиваемых поверхностях;

- двухкомпонентный клей ТК(5+23) из термопластичного ПУ и форполимера с изоцианатными группами, обеспечивающий минимальное сопротивление, высокую прочность на растяжение.

Таблица. Удельное электрическое сопротивление (ρ_v), прочность при растяжении (σ_p), прочность при расслаивании ($B_{\text{рассл}}$) соединений алюминиевой фольги для токопроводящих ПУ клеев

Шифр композиции	$(\rho_v) \times 10^3$, Ом·м,	σ_p , МПа	$B_{\text{рассл}}$, Н/м
ТК/5	2,9	0,5	-
ТК/23	7,8	1,2	133
ТК(5+23)	1,4 (с бутилацетатом) 2,6 (с этилацетатом)	1,4	82

С помощью метода ТМА установлено, что при нагревании с наибольшей интенсивностью размягчается клей типа ТК/23 на основе уретанового предполимера, клей типа ТК(5+23)А при нагревании от +20 до +150°С размягчается со значительно меньшей (в ~4 раза) скоростью. Определена усадка новых клеев при нагревании от -60 до +200°С.

Литература

1. ТУ 2252-358-56897835-2003. Клей контактный токопроводящий ПУ-ТК-18. Технические условия.
2. У. Майер-Вестус. Полиуретаны. Покрытия, клеи и герметики. М., Пейнт-Медиа - 2009.

Использование наночастиц типа «ядро-оболочка» для модификации эпоксидных клеев

*А.Н. Кириллов (alek-kirillov@yandex.ru)
ANF Development, Эстония*

Модификаторы типа «ядро-оболочка» находят применение для повышения прочностных характеристик эпоксидных полимеров. Нами были синтезированы модификаторы такого типа на основе нановолокон оксида алюминия марки Нафен. Ядром частиц являлись монокристаллы нановолокон Нафен диаметром 7-10 нм и длиной 200-300 нм. На поверхность нановолокон в качестве оболочки были привиты полиуретановые соединения, содержащие концевые эпоксидные группы.

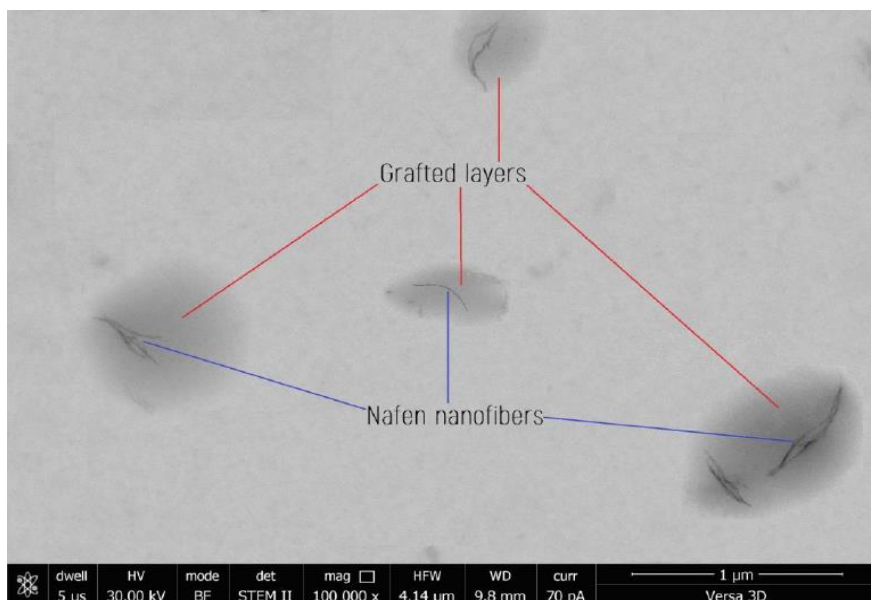


Рис. SEM-изображение полученных частиц “ядро-оболочка”

Возможность использования полиуретановых соединений различной структуры позволяет целенаправленно получать продукты с требуемым комплексом свойств. Наличие эпоксидной функциональности у полученных частиц позволяет им при отверждении встраиваться в структуру полимерной матрицы, модифицируя ее характеристики. Нами была отработана технология получения таких модификаторов и синтезирован ряд продуктов для повышения прочностных характеристик эпоксидных клеев.

На основе полученных результатов были разработаны одно- и двухупаковочные эпоксидные клеи с высокими эксплуатационными характеристиками.

Автоматизация выбора клеевого состава при сборке изделий в дизельном двигателестроении

*А.В. Игнатов, С.А. Мозгин (mozgin.stas@gmail.com)
МГТУ им. Н.Э. Баумана, г. Москва*

Клеевые соединения при сборке изделий в дизельном двигателестроении применяются при установке подшипников, для фиксации зубчатых колес, шестерен, звездочек, шкивов на валах, при установке цилиндрических втулок, гильз и пробок в корпуса, для герметизации резьбовых соединений. Это связано с тем, что современные клеевые составы обладают достаточной прочностью, теплостойкостью, стойкостью к моторному маслу и топливу, теплопроводностью. Помимо

прочего, клеевые соединения имеют ряд преимуществ перед традиционными соединениями [1].

Однако, внедрение клеевых соединений связано с рядом трудностей. К ним относится недостаточный опыт в области технологии сборки клеевых соединений, что влечет за собой ограниченность типовых технологических решений. На настоящий момент ввиду отсутствия универсальной методики информационной основой для разработки технологического процесса (ТП) являются инструкции к клею, рекламные буклеты, каталоги производителей, научные статьи, описывающие решения отдельных проблем при сборке. Разрозненность и неполнота информации существенно осложняет процесс внедрения клеевых соединений.

Перечисленные обстоятельства создают предпосылки для снижения качества изделия, повышения трудоемкости и себестоимости процессов проектирования ТП и сборки. Устранению указанных недостатков способствует разработка САПР ТП сборки клеевых соединений. При этом, одна из функций САПР ТП должна отвечать за выбор химической основы и марки адгезива [2].

Для решения этой задачи были составлены базы данных современных клеевых составов для следующих химических основ: анаэробная, акриловая, эпоксидная, цианоакрилатная. Анализ совокупности клеевых составов позволил установить граничные значения характеристик для каждой химической основы, актуальных на сегодняшний день. Для осуществления выбора химической основы с учетом граничных значений был составлен алгоритм, состоящий из двух этапов. Как известно, важное значение при выборе клеевого состава уделяется его соответствию максимальной температуре эксплуатации и зазору в соединении. Исходя из этого на первом этапе с целью сужения области поиска предлагается определить химические основы, которые могут быть использованы для конкретных значений максимальной температуры и зазора в соединении. В случае, если могут быть использованы несколько химических основ, то на втором этапе предлагается сделать окончательный выбор исходя из таких характеристик как жизнеспособность, время ручного отверждения и необходимость нанесения активатора. Перечисленные характеристики в значительной степени влияют на формирование технологического процесса сборки клеевого соединения.

Алгоритм выбора марки клеевого состава реализован в виде блок-схемы. Выбор клеевого состава осуществляется в три этапа

иходя из требований эксплуатации к соединению, особенностей конструкции и условий производства. При этом происходит перебор составов из базы данных, при котором значения прочности, вязкости, температурной и химической стойкости клея сравниваются с допустимыми.

Использование представленной методики позволит повысить степень автоматизации проектирования ТП сборки клеевого соединения и обеспечить технолога информационной поддержкой при принятии проектных решений.

Литература

1. Игнатов А.В., Винокурова М.Э. Исследование технологического способа повышения качества сборки регулируемых цилиндрических клеевых соединений // Машиностроение и компьютерные технологии - 2017 - № 6. С. 42-55.
2. Островский Ю.А. Технологическое обеспечение САПР ТП сборки клеевых соединений // IV Международный Балтийский Морской Форум, Матер. Международного морского форума. Калининград: Изд. БГАРФ - 2016.1648 с.

Стирольные блок-сополимерные термоэластопласты как основа защитных покрытий

А.А. Ильин¹ (shpulovar@mail.ru), Л.Р. Люсова¹, Л.С. Шибряева^{2,3}

¹МИРЭА - Российский технологический университет, г. Москва

²Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, г. Москва

³Федеральный научный агроинженерный центр ВИМ, г. Москва

Диенстирольные трехблочные сополимеры (стирольные термоэластопласты, СТЭП) - широко распространенные термопластичные эластомеры, получаемые путем сополимеризации. Наиболее востребованными из них являются сополимеры стирола с бутадиеном типа СБС. Важным аспектом применения СТЭП является их наполняемость пластификаторами и смолами, что позволяет использовать их в качестве основы адгезивов.

На кафедре химии и технологии переработки эластомеров имени Ф. Ф. Кошелева МИТХТ им. М. В. Ломоносова с 1990-х годов проводятся работы, посвященные изучению СТЭП в адгезионных композициях. Были установлены физико-химические принципы подбора СТЭП определенной структуры, ингредиентов и растворителей для получения адгезионных составов с наилучшими комплексами свойств [1-3].

В 2012 г. на кафедре была начата работа, связанная с применением СТЭП в медицинских и гигиенических изделиях. Показано, что поверхность изделий из натурального каучука (как полученных по латексной технологии, так и резиновых) и из других углеводородных каучуков можно покрыть защитным слоем эластичного лакового покрытия из СБС, причем это покрытие имеет достаточно высокие адгезионные характеристики [4].

Защитные пленки из СТЭП, нанесенные на поверхность, могут выполнять несколько функций. Во-первых, это защита рабочей среды от контакта с материалом изделия. Во-вторых, нанесение покрытия избавляет от необходимости изменять технологию изготовления изделия ради введения специальных добавок (неустойчивых к температуре вулканизации, к среде латекса и т.п.), нужно лишь добавить стадию нанесения покрытия. В-третьих, в композицию можно внести антибактериальные препараты для защиты поверхности изделия от колонизации бактериальными клетками, что актуально для ряда медицинских изделий [4,5].

Покрытие позволяет получить необходимые поверхностные свойства материала изделия, избегая при этом расточительного объемного введения спецингредиентов и трудоемкой химической модификации поверхности. Разработанный состав запатентован [6]. Принцип действия покрытия заключается в суммарном действии биоцидов (вымывающихся в водную среду) и биоразлагаемых термопластов в матрице СБС. Биоразлагаемые полимеры придают поверхности пленки способность к медленному гидролизу в водных средах, что снижает биоадгезию бактериальных клеток.

Эффективность покрытий из СБС подтверждена микробиологическими испытаниями. Показано, что разработанные составы устраняют биоадгезию стандартных штаммов бактерий (*E. coli*, *S. aureus*), превосходя в этом применяемые сегодня непрочные и дорогостоящие силиконовые покрытия. При этом защитные пленки из СБС не демонстрируют токсических свойств по отношению к стандартным клеточным культурам млекопитающих [6].

Литература

1. Дорохова Т.Н. Исследование физико-химических свойств и структурных параметров диен-винилароматических термоэластопластов как полимерной основы адгезионных композиций / Т.Н. Дорохова, Л.Р. Люсова [и др.] // Клеи, герметики, технологии - 2012 - № 2, С. 22-26.

2. Евтушенко В.А. Свойства клеевых композиций на основе термоэластопластов ДСТ-30-01 и ДСТ-30Р-01 / В.А. Евтушенко [и др.] // Каучук и резина - 2010 - № 4. - С. 29-31.
3. Филимонов А.В. Влияние смол и пластификаторов на адгезионные свойства клеев из ДСТ-30Р / Филимонов А.В., Люсова Л.Р., Глаголев В.А., Агаянц И.М. // Каучук и резина - 1997 - № 1. С. 22-24.
4. Lyusova L.R. Chapter 14. New Medical Materials for Urology / Lyusova L.R., Shibryaeva L.S, Popov A.A., Makarov O.V., Naumova Yu.A., Il'in A.A., Milyushkina E.G. // In Book: Chemical Analysis. Modern Materials Evaluation and Testing Methods. Waretown, USA. Apple Academic Press - 2016 - P. 211–222.
5. Люсова Л.Р. Способы борьбы с биопленками на поверхности полимерных материалов / Л.Р. Люсова, А.А. Ильин, Л.С. Шибряева // Тонкие химические технологии - 2018 - Т. 13. № 6. С. 5-27.
6. Пат. 2629603 РФ Состав эластичного антибактериального материала / Люсова Л.Р., Ильин А.А., Ковалева А.Н. и др., опублик. 30.08.2017. Б.И. № 25.

Исследование применимости электрорезистивного и электроемкостного методов контроля адгезивных соединений в машиностроении

А.С.Комшин, Е.В.Масленникова (Masl1105@yandex.com),

А.Б.Сырицкий

МГТУ им. Н.Э. Баумана, г. Москва

Клеевые соединения находят все большее применение в связи с созданием высококачественных синтетических клеев. Синтетические клеи успешно используются для склеивания разнообразных материалов в автомобильной, авиационной, электро- и радиотехнической, химической промышленности. Контроль сборки клеевых соединений является одним из обязательных этапов технологического процесса сборки.

В МГТУ им. Н.Э. Баумана разрабатывается новый метод склеивания, при котором между склеиваемыми металлическими поверхностями размещают металлические шарики диаметром 3 мм. [1,2].

Шарики размещают на равных расстояниях друг от друга, одинаково на каждом образце. Основная гипотеза заключается том, что при оптимальном количестве шариков, работа клеевого соединения на сдвиг улучшится, и образцы будут выдерживать большие нагрузки. Первым этапом контроля соединения является измерение толщины слоя адгезива. Разнотолщинность клеевых швов подобных образцов необходимо учитывать для исключения ошибок при интерпретации

последующих результатов исследований. График построенный по результатам изображен на рисунке 1. Дополнительно была поставлена задача определения качества клеевого соединения специальных тестовых образцов инновационными методами неразрушающего контроля [3,4].



Рис. 1 - График зависимости толщины клеевого слоя от номера испытуемого образца

Для получения данных о применимости электрических методов диагностики необходимо провести сравнение результатов измерения емкости и сопротивления образцов с результатами испытаний соединения на сдвиг. Результаты измерений сопротивления и ёмкости и критической силы давления представлены на рисунках 2 и 3 соответственно. На графиках видно, что на образцах, у которых больше прочность, была соответственно большая емкость и сопротивление по отношению к другим образцам. Также образцы, у которых величина вдавливания шариков равномерная и относительно большая ($\approx 0,7$ мм), а толщина клеевого слоя не велика ($\approx 0,6$ мм), обладают высокой прочностью адгезионного соединения.

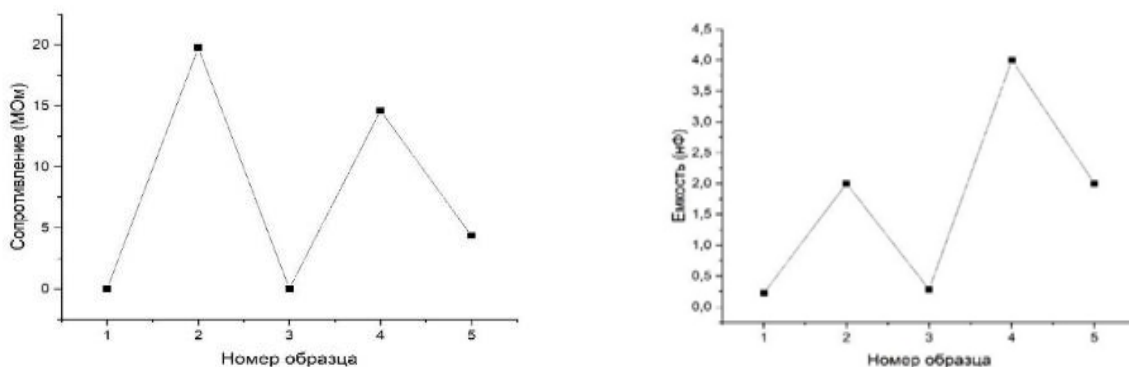


Рис. 2 - Графики зависимости сопротивления и ёмкости от номера испытуемого образца

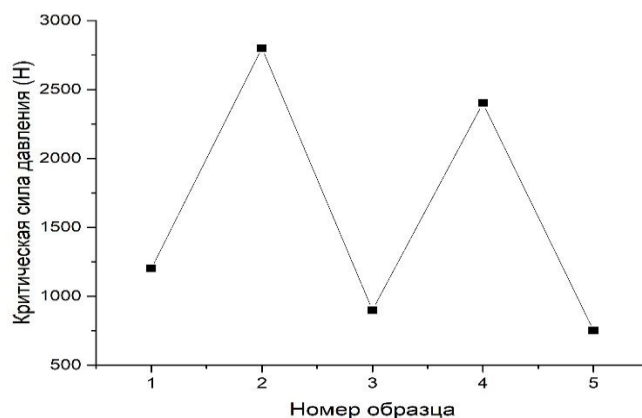


Рис.3 - График зависимости критической силы давления от номера испытуемого образца

Литература

1. Игнатов А.В. Формирование качества сборки клеевого соединения в машиностроении в зависимости от характеристик поверхностного слоя детали // Инженерный вестник - 2012 - №11, 77-48211/511504.
2. Игнатов А.В., Комшин А.С., Потапов К.Г., Масленникова Е.В. Особенности измерительного контроля сборки клеевых соединений электрорезистивными и электроемкостными методами Все материалы. Энциклопедический справочник - 2014 - № 6. С. 13-18.
3. Масленникова Е.В., Тумакова Е.В. О возможности применения измерительного контроля адгезивных соединений электрорезистивными, электроемкостными и акустическим методами // Инженерный журнал: наука и инновации - 2015 - № 8 (44). С. 2-8.
4. Пузина А.А., Тумакова Е.В., Сырицкий А.Б., Комшин А.С. Разработка системы измерительного контроля адгезионных соединений в машиностроении с учетом влияния шероховатости поверхности//Приборы - 2016 - №11, С. 9 - 13.

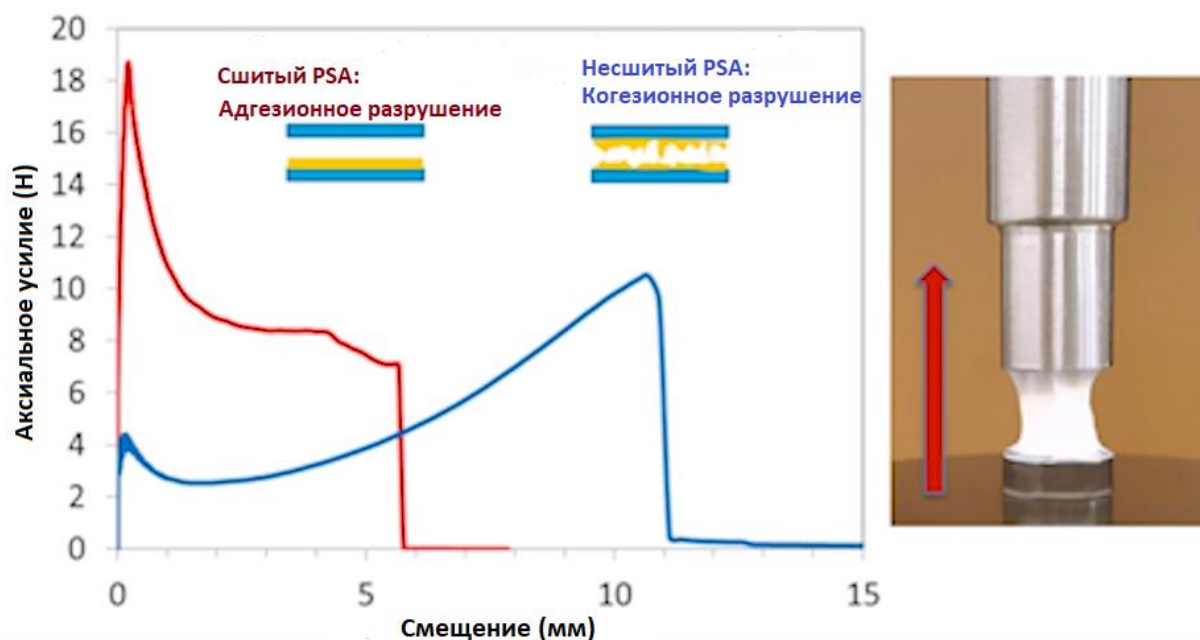
Контроль качества и исследования реологических свойств адгезионных материалов. Выбор надежного оборудования для решения производственных задач

Д. А. Косова, А. В. Соколов (marketing@intertech-corp.ru)
Московское представительство INTERTECH Corporation (USA)

Реологический анализ играет важную роль в индустрии адгезионных материалов. Знание реологических свойств помогает оптимизировать условия синтеза и транспортировки веществ, а также предсказать эксплуатационные характеристики материалов. С помощью реологических экспериментов подбирают оптимальные условия обработ-

ки материалов: температуру, скорость нанесения, интенсивность УФ-облучения, относительную влажность при отверждении и т.п. Кроме того, реология позволяет количественно определить свойства конечного изделия. Измеряемые реологические параметры могут быть использованы для непосредственного определения работы когезии и адгезии, а также для оценки размерной стабильности материалов. Реологический анализ косвенно позволяет получать информацию о внутренней структуре материалов: молекулярно-массовом распределении, функциональных группах, степени разветвления и сшивки.

Современные реометры работают в режимах течения и осцилляций в широком диапазоне скоростей сдвига и температур. Измерения вязкости при низких скоростях сдвига позволяют оценить агрегативную и седиментационную устойчивость клеев. Вязкость при средних скоростях сдвига определяет условия смешения и транспортировки жидких субстанций. Вязкость при высоких скоростях сдвига коррелирует с процессами нанесения материалов на поверхности. Для расширения диапазона скоростей сдвига можно воспользоваться принципом температурно-временной суперпозиции – программное обеспечение, поставляемое к современным реометрам, делает эту процедуру простой и удобной.



Геометрия плоскость-плоскость 8 мм, аксиальная растягивающая нагрузка, скорость 0.1 мм/с.

Рис. - Испытание адгезионных материалов в соответствии со стандартом ASTM D2979 на реометре DHR TA Instruments.

Особенностью реометров TA Instruments является возможность определения адгезионных характеристик материалов в соответствии со стандартом ASTM D 2979 за счет возможности контроля и измерения аксиального усилия в процессе эксперимента. Эксперимент проводят со стандартной геометрией плоскость-плоскость (рис.).

Определение усилия, необходимого для расслаивания двух гибких материалов, осуществляется посредством дополнительной приставки SER, которой могут быть оснащены реометры TA Instruments. В экспериментах выбирают скорость и угол расслаивания и контролируют усилие, затраченное на удаление одной поверхности от другой.

Разработка адгезионных композиций на основе бутадиен-нитрильных каучуков с комплексом улучшенных технологических и эксплуатационных показателей

С.В. Котова (kotova_s@mirea.ru)

МИРЭА - Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова), г. Москва,

В качестве полимерной основы эластомерных клеев широко применяются бутадиен-нитрильные каучуки (БНК), так как они обладают высокими адгезионными свойствами к различным субстратам. БНК растворяются во многих органических растворителях, используемых в производстве клеев (этилацетат, метилэтилкетон, ацетон и другие полярные растворители). Клеи на основе БНК пригодны для склеивания невулканизованных резиновых смесей и прорезиненных тканей с последующей их вулканизацией, а также для склеивания вулканизованных резин с металлами, стеклотканями, пластмассами. Клеевые соединения, полученные с использованием клеев на основе БНК, бензо-, масло- и водостойки, стойки к действию алифатических растворителей [1].

Для приготовления клеев могут быть использованы БНК с различным соотношением бутадиена и акрилонитрила, а также их смеси. Однако, несмотря на достаточное количество работ по исследованию свойств клеев на основе БНК, по существу, они носят эпизодический характер. Разработанные ранее рецептуры основаны на каучуке марки СКН, получаемом с использованием сульфонатного эмульгатора, который отличается по свойствам от выпускающейся в настоящее время в промышленном масштабе марки БНКС (парафинатный), в

связи с чем требуется основательная корректировка рецептов клеевых композиций, а также поиск новых подходов к их модификации.

Положительным свойством БНК является хорошая совместимость с другими полимерами и смолами, что позволяет в широком интервале изменять эксплуатационные свойства клеевых композиций. Для модификации чаще всего применяют канифоль и ее производные, хлорполимеры, резорцин- и фенолформальдегидные смолы.

Основным отличием бутадиен-нитрильных каучуков от полихлоропреновых и полиуретановых, которые широко представлены в клеевом производстве, является то, что они не способны кристаллизоваться. Таким образом, при формировании адгезионного контакта не происходит повышения механической прочности клеевой пленки за счет кристаллизации. Это является существенной проблемой при создании рецептур клеев на основе бутадиен-нитрильных каучуков, особенно холодного отверждения. К основным недостаткам этих клеев можно отнести низкую стабильность при хранении, малую начальную прочность склеивания, недостаточную прочность при использовании одноразовых клеев.

В работе представлены различные подходы к улучшению технологических и эксплуатационных показателей клеев холодного отверждения на основе БНК, а именно: использование в качестве полимерной основы смесей БНК с другими полимерами, введение в рецептуры клеев различных модифицирующих добавок, использование адгезионно-активных марок БНК. Подробно рассмотрено влияние эмульгаторов, используемых в процессе синтеза, на адгезионно-когезионные свойства различных марок БНК.

В качестве базового рецепта при создании клеевых и герметизирующих композиций на основе бутадиен-нитрильного каучука использовали составы, описанные в патентах РФ № 2078108 и № 2418026 [2,3]. Показана эффективность совмещения БНК с различными жесткоцепными полимерами (хлорированным поливинилхлоридом, хлорированным натуральным каучуком, этилцеллюлозой, нитроцеллюлозой) [4]. Опираясь на работы В. Н. Кулезнева, мы выработали подходы к созданию такого типа смесей с комплексом заданных характеристик, в том числе и адгезионных [5].

В работе приведены результаты исследований влияния на свойства клеящих составов на основе БНК таких промоторов адгезии, как хелаты различных металлов и фенолформальдегидные смолы, позво-

ляющих значительно повысить прочность и теплостойкость клеевых соединений [6].

Литература

1. Петрова А. П. Клеи, клеевые связующие и клеевые препреги / под общ. ред. Каблова Е.Н. - М.: ВИАМ - 2017 - 472 с.
2. Пат. 2078108 РФ. Клеевой состав / Люсова Л.Р., Глаголев В.А., Гальперина Л.Д. и др. Опубл. 27.04.97, Б.И. № 12.
3. Пат. 2418026 РФ. Клеевая композиция на основе бутадиен-нитрильного каучука / Котова С.В., Люсова Л.Р., Мясоедова В.В. Опубл. 10.05.2011, Б.И. №13.
4. Мясоедова, В.В. Влияние состава смеси этилцеллюлоза-каучук на физико-химические свойства клеевых композиций / Мясоедова В.В., Люсова Л.Р., Котова С.В. и др. // Клеи, герметики, технологии - 2008 - № 2.- С. 31-35.
5. Кулезнев, В.Н. Смеси и сплавы полимеров / В.Н. Кулезнев. - СПб.: Научные основы и технологии - 2013 - 216 с.
6. Котова, С.В. Промоторы адгезии для эластомерных клеевых композиций холодного отверждения / Люсова Л.Р., Глаголев В.А., Букин В.И., Смирнова М.М. // Промышленное производство и использование эластомеров - 2009 - № 2-3. С. 9-11.

3, 4-полиизопрен как основа адгезионных композиций

***Л.Р. Люсова** (lyusova@mirea.ru), **Е.С.Правада**,
В.С. Глуховской¹, **Е.В. Блинов**¹, **В.Н. Папков**¹, **Д.Н. Земский**²
МИРЭА - Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова), г. Москва,
¹**Воронежский филиал ФГУП «НИИСК»,**
²**Нижекамский химико-технологический институт (КНИТУ)***

Известно, что свойства полимеров, в том числе и каучуков, определяются их структурой, которая, в свою очередь, зависит от способа их получения. В резинах, а также в клеевых композициях широко применяются изопреновые каучуки, к которым относится и натуральный каучук. Известны положительные свойства 3,4-полиизопрена, отличающие его от широко известного СКИ-3, такие, как минимальный тангенс угла механических потерь, температура α -перехода близка к комнатной, хорошие демпфирующие и адгезионные свойства [1]. В Воронежском филиале НИИСК был получен изопреновый каучук с различным значительным содержанием 3,4 структуры, а также с различной вязкостью [2].

В работе были изучены адгезионные свойства (при испытании на расслаивание и клейкость на приборе Тель-Так) 3,4-полиизопрена с вязкостью по Муни 17, 36 и 37.

Показано, что с возрастанием вязкости увеличивается прочность клеевых соединений резина-резина и клейкость, что обусловлено повышением когезионной прочности 3,4-полиизопрена вследствие увеличения его молекулярной массы и большей разветвленности, в отличие от СКИ-3. Так, прочность при расслаивании образца 3,4-полиизопрена с вязкостью 37 ед. по Муни оказалась в 2 раза выше, чем у СКИ-3, а клейкость - на 40%. С помощью метода парамагнитного резонанса была исследована молекулярная подвижность представленных образцов в сравнении с СКИ-3. Изучено влияние на время корреляции таких факторов, как воздействие воды, температуры и ультрафиолетового излучения. Установлена большая стойкость к указанным воздействиям 3,4-полиизопрена по сравнению с СКИ-3.

Таким образом, проведенное исследование показало перспективность использования 3,4-полиизопрена в адгезионных композициях, в том числе и в липких лентах.

Литература

1. Твердов А.И., Отвалко Ж.А., Кузьмин С.В. и др. 3,4-полиизопрен. Свойства резин на его основе. // Каучук и резина - 2008 - № 5. С. 45-49.
2. Глуховской В.С., Харитонов А.Г., Бердников В.В. и др. Свойства полиизопрена, полученного в присутствии амидов лития // XXIV научно-практическая конференция «Резиновая промышленность: сырье, материалы, технологии». - М.: ООО «Научно-исследовательский центр «НИИШП» - 2019 - С. 33-36.

Контроль времени ручного отверждения клеевого слоя диэлькометрическим методом

***Е.В. Масленникова (Masl1105@yandex.com), С.А. Мозгин,
А.В. Игнатов, А.С. Комшин
МГТУ им. Н.Э. Баумана, г. Москва***

Известно, что выполнение такта при поточной сборке клеевых соединений является сложной технологической задачей. После сборки соединения требуется обеспечить его продолжительную выдержку в неподвижном положении, что практически невозможно при поточной сборке. Для решения данной задачи предложена оригинальная технология сборки клеевых цилиндрических соединений.

Согласно новому подходу, в рамках одного соединения используется две технологии выполнения клеевого шва. Первая технология обеспечивает ускоренное отверждение узкой полоски клея внизу соединения, которая называется технологическим швом. Технологический шов обеспечивает создание герметичного пояса внизу соединения и стабильность положения деталей относительно друг друга. Особенность нового метода состоит в том, что предлагается осуществлять сборку соединения с нагретым валиком. В результате формируется цилиндрическое соединение с зазором, объем которого ограничен снизу технологическим швом. Дальнейшая сборка осуществляется по второй технологии. На клеевом шве, полученным по второй технологии, который будет называться конструкционным, лежит задача по обеспечению прочностных характеристик соединения. Для его отверждения нет необходимости обеспечивать дополнительную поддержку соединения, так как неподвижность деталей относительно друг друга обеспечивается технологическим швом. Таким образом, данный подход позволяет обеспечить выполнение такта на сборочной позиции.

Для внедрения нового метода сборки необходимо экспериментально определить режимы формирования технологического и конструкционного швов. Ключевой задачей, возникающей при проведении эксперимента по формированию технологического шва, является контроль времени ручного отверждения при различных значениях температуры валика. Анализ литературы позволил установить, что существуют взаимосвязь между степенью отверждения клеевого состава и его диэлектрической проницаемостью [1]. Наличие данной взаимосвязи дает возможность контролировать время ручного отверждения по значению диэлектрической проницаемости полимера. Для осуществления контроля необходимо установить значение проницаемости, которое соответствует времени достижения ручной прочности.

К настоящему времени проведены первые опыты, в которых была измерена проницаемость цилиндрического клеевого соединения с технологическим швом без нагрева валика после полного отверждения клея. Диаметральный зазор в соединении составил 0,3 мм, использовался анаэробный клей Loctite 638. Диаметр соединения - 36 мм, длина соединения - 31 мм, клей наносился на длину 10 мм.

Для контроля времени ручного отверждения при проведении исследования необходимо определить зависимость значения ёмкости от параметров клеевого шва, а также стоит задача определения диэлектрической проницаемости клея.

В ходе исследования были получены следующие результаты: среднее значение ёмкости 1-го образца - 9,679 нФ; 2-го образца - 5,357 нФ [2,3]. Фотография образца и проведение измерения представлена на рисунке.

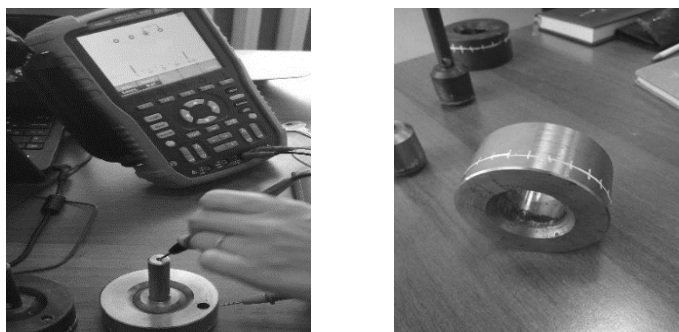


Рис. - Проведение измерений опытных образцов

Литература

1. Р.И. Ли, Богданов А.В. Восстановление неподвижных соединений подшипников качения // Клеи, герметики, технологии - 2005 - № 3. С. 15-17.
2. Игнатов А.В., Комшин А.С., Потапов Г.К., Масленникова Е.В. Особенности измерительного контроля сборки клеевых соединений электрорезистивными и электроёмкостными методами // Все материалы. Энциклопедический справочник - 2014 - № 6. С. 1318.
3. Лузина А.А., Тумакова Е.В., Сырицкий А.Б., Комшин А.С. Разработка системы измерительного контроля адгезионных соединений в машиностроении с учетом влияния шероховатости поверхности // Приборы - 2016 - № 11 (197). С. 9-13.

Применение в судостроении клеевых и герметизирующих материалов и проблемы импортозамещения

***Ж.В. Матвиенко, Н.Г. Сударева, Л.А. Смылова, А.В. Анисимов
НИЦ «Курчатовский институт» - ЦНИИ КМ «Прометей»,
г. Санкт-Петербург***

В судостроении применяется широкая номенклатура клеевых составов на основе синтетических полимерных смол (эпоксидных, фенолформальдегидных, полиуретановых и др.) и каучуков.

В зависимости от назначения клеи для судостроения можно разделить на конструкционные, клеи для отделочных материалов, резин и керамических покрытий и клеи для тепло- и звукоизоляционных материалов.

Клеи для судостроения должны обладать рядом специальных качеств:

- иметь достаточные физико-механические свойства (прочность клеевого соединения при равномерном отрыве, отслаивании, сдвиге);
- не вызывать коррозию цветных металлов;
- не выделять вредных летучих веществ в количествах, превышающих ПДК, при приготовлении, нанесении и дальнейшей эксплуатации;
- обладать пониженной горючестью;
- быть совместимыми с грунтами;
- иметь достаточную жизнеспособность и определенный температурный интервал нанесения и эксплуатации;
- быть водостойкими.

Номенклатура клеевых материалов, удовлетворяющих перечисленным требованиям, изложена в ограничительном перечне ООП 5Р.9068-90 Клеи для судостроения. Марки.

В настоящее время ситуация с обеспечением судостроения клеевыми материалами осложняется закрытием или банкротством ряда предприятий, а также ограничением применения в кораблестроении материалов импортного производства, что вызвало дефицит в поставке целого ряда химических компонентов для клеев и герметиков.

Наиболее остро на сегодняшний день обстоит ситуация с поставкой следующих компонентов для клеев, шпатлевок и мастичных покрытий судостроительного назначения: латекс синтетический марки ДВХБ-70, диоксид кремния, а также жидкие тиоколы для изготовления герметиков.

Для решения этих проблем Объединенная Судостроительная Корпорация с привлечением специалистов головных предприятий отрасли осуществляет разработку ряда мер для устранения дефицита.

Оптимизация реологических свойств эпоксидных связующих для изготовления изделий авиационного назначения

*П.П. Маунг, Г.В. Малышева, А.Н. Марычева (man@emtc.ru)
МГТУ им. Н.Э. Баумана, г. Москва*

Важным технологическим свойством связующих, применяемых при изготовлении изделий из полимерных композиционных материалов, является вязкость. Выбор технологии формования в существенной степени зависит от вязкости [1] и в настоящее время специально

синтезируются новые низковязкие олигомеры, основным назначением которых является регулирование в заданных пределах вязкости связующих [2].

В настоящей работе для оценки вязкости использовался вискозиметр Brookfield CAP 2000+, оснащенный двумя шпинделями (№ 1 и № 5), отличающимися между собой конусным углом и радиусом. Диапазоны вязкостей, для которых рекомендованы данные шпиндели, частично перекрываются, например, для систем с вязкостью 1.5–37 Па·с могут быть использованы оба шпинделя, что приводит к возникновению методических погрешностей при измерениях.

Целью настоящей работы являлась экспериментальная и теоретическая оценка продолжительности процесса пропитывания использованных при изготовлении изделий по технологии вакуумной инфузии.

В качестве объектов исследования использована эпоксидная смола марки ЭД-20, в которую добавляли отвердитель. В качестве отвердителей в работе применяли триэтаноламинтитанат (ТЭАТ) и изометилтетрагидрофталевый ангидрид (ИМТГФА), а также активный разбавитель диэтиленгликоль (ДЭГ). Выбор этих типов отвердителей связан с существенными различиями в их вязкости, поскольку ТЭАТ является высоковязкой жидкостью, тогда как ИМТГФА представляет собой низковязкую жидкость. Активный разбавитель ДЭГ вводили только в композицию с отвердителем ТЭАТ, что позволяло последовательно снижать его вязкость.

Работа состояла из экспериментальной и теоретической частей. В экспериментальной части первоначально определяли величину измеряемой вязкости в зависимости от типа использованного шпинделя. Далее при выполнении экспериментальной части работы оценивали общую продолжительность процесса пропитывания. В теоретической части работы в программе RAM-RTM определяли общую продолжительность процесса пропитывания.

Для проведения оптимизации реологических свойств связующих необходимо учитывать свойства системы связующее - армирующий наполнитель - технология формования. В качестве критериев оптимизации в работе использовались: продолжительность процесса пропитывания, себестоимость и пористость.

Экспериментальные исследования по измерению вязкости проводили в диапазоне скоростей сдвига от 67 1/с до 400 1/с. В результате проведенных экспериментальных исследований установлено, что для вязких связующих, у которых значения вязкости составляют 2 Па·с и

более, необходимо использовать шпиндель № 5, для которого конусный угол равен $1,8^\circ$. Для менее вязких связующих, вязкость которых составляет 2 Па·с и менее необходимо применять шпиндель №1, конусный угол которого составляет $0,45^\circ$. При увеличении содержания в составе связующего с отвердителем ТЭАТ активного разбавителя с 5 мас.ч. до 10 мас.ч. его вязкость снижается с 8,1 Па·с до 3,45 Па·с (при использовании шпинделя № 1) и с 6,0 Па·с до 2,4 Па·с (при использовании шпинделя № 5). Для связующего ИМТГФА имеет место аналогичная зависимость, но исходная вязкость этого связующего существенно ниже и составляет 1,1 Па·с (при использовании шпинделя № 1) и 1,8 Па·с (при использовании шпинделя № 5). Найденные значения вязкости использованы при проведении теоретических расчетов.

Для связующего с отвердителем ИМТГФА определены значения общей продолжительности процесса пропитывания. В качестве армирующих материалов использовали: углеродную ленту FibArm Tare-230|300 и два типа нетканых материалов Сорик и Арселон [3]. В результате проведенных исследований установлено, что для одного состава связующего при использовании в качестве армирующего наполнителя углеродной ленты, общая продолжительность процесса пропитывания составила 355 с (при теоретическом расчете) и 365 с (при экспериментальной оценке). Замена углеродной ленты на нетканый материал Сорик привела к сокращению времени до 290 с. Использование нетканого материала Арселон, наоборот, более чем в 10 раз увеличило продолжительность процесса пропитывания. Введение в использованное связующее активного разбавителя ДЭГ-2 привело к снижению вязкости на 15% (при скорости сдвига 200 1/с), что позволило снизить общую продолжительность процесса пропитывания на 3-7%.

В результате проведенных исследований установлено, что при использовании в составе композитов нетканых материалов они оказывают определяющую роль на скорость процесса пропитывания. Чем более хаотичной является структура, тем дольше происходит процесс пропитывания.

Литература

1. Резник С.В., Михайловский К.В., Просунцов П.В. Разработка высокотеплопроводных полимерных композиционных материалов для космических конструкций // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. «Машиностроение» - 2012

Спец. выпуск «Прогрессивные материалы, конструкции и технологии ракетно-космического машиностроения». С. 98-106.

2. Петрова А.П. Клеи, клеевые связующие и клеевые препреги / Петрова А.П., Малышева Г.В. М.: ВИАМ - 2017 - 472 с.

3. Баурова Н.И. Технологическая наследственность при производстве деталей машин из полимерных композиционных материалов: монография / Баурова Н.И., Зорин В.А. М.: МАДИ - 2018 - 220 с.

Технологическое обеспечение качества изготовления деталей из композитов методами прямого формования

*В.А. Нелюб, А.Н. Марычева (man@emtc.ru)
МГТУ им. Н.Э. Баумана, г. Москва*

Качество изделий из полимерных композиционных материалов в существенной степени зависит от качества выполнения каждой технологической операции [1]. Одной из основных причин потерь качества при формовании изделий с использованием терморезактивных связующих и тканых наполнителей, является отсутствие стандартных методов контроля. Например, при использовании технологии вакуумной инфузии в процессе выкладки используется технологический клей на основе каучуков [2] (хлоропренового, бутадиеннитрильного и др.). Основное назначение данного клея - предотвратить смещение ткани в процессе выкладки. При незначительной кривизне поверхности оснастки, на которую производится выкладка, и малом количестве слоев, влияние технологического клея не велико и им можно пренебречь. Однако, если количество слоев составляет 50 шт. и более, выкладка ткани осуществляется под разными углами, а оснастка имеет сложную форму, то в этом случае влияние технологического клея велико, что связано с его большим расходом [3, 4].

Целью настоящей работы является разработка технологий использования растворов термопластичного полимера для фиксации тканей в процессе их выкладки.

В качестве объектов исследования использованы 1, 5, 10 и 20% - ные растворы полиэфирэфиркетона и полисульфона в хлороформе. Образцы тканей вручную пропитывали раствором термопласта, высушивали при комнатной температуре в течение 24 час и далее использовали в качестве армирующего материала. В качестве армирующих наполнителей использовались углеродные ткани и ленты марок Аспро А-60, FibArm 12К 230/300, ТВЧ 2/2 312-10 и ЛУП.

Для оценки кинетики процесса пропитывания использовалась технология вакуумной инфузии [5]. Отличительной особенностью используемой методики являлось отсутствие в вакуумном пакете распределительной сетки. Отсутствие сетки, с одной стороны, увеличивало продолжительность процессов пропитывания, но с другой стороны позволяло измерить скорость процесса пропитывания по всему выложенному пакету ткани. В работе изготавливали образцы, состоящие из 3, 10 и 15 слоев ткани, угол армирования не варьировался и составлял 0°. Продолжительность процессов пропитывания оценивалась с помощью секундомера и измерялась в сек.

В результате проведенных исследований установлено, что скорость процесса пропитывания эпоксидным связующим углеродных тканей, предварительно пропитанных растворами термопластов, практически не зависит от концентрации термопластов. Существенно большее влияние на продолжительность процесса пропитывания оказывает увеличение количества слоев армирующего материала и пористость используемых углеродных тканей и лент. При увеличении количества слоев с 3 до 10 и 15 продолжительность процесса пропитывания увеличивается на 15 и 20% соответственно. Пористость используемых углеродных тканей Аспро А-60, FibArm 12К 230/300, ТВЧ 2/2 312-10 и ЛУП составляет 3,2%, 20%, 31% и 17% соответственно. Для одних и тех же растворов термопластов, увеличение пористости тканей с 3,2 до 31% приводит к уменьшению продолжительности процесса пропитывания не более чем на 10%.

Проведены структурные исследования образцов углепластиков с использованием томографа и микроскопа Fenom с определением характеристик пористости углепластиков на макро- и микроуровнях. Установлено, что с повышением концентрации полиэфирэфиркетона и полисульфона в хлороформе, величина пористости снижается, однако эта зависимость не является линейной. Полученные результаты использованы при разработке режимов технологических операций при формовании деталей из углепластиков по технологии вакуумной инфузии.

Результаты настоящей работы получены в рамках проекта РФФИ «Разработка теоретических и технологических основ изготовления высокопрочных углепластиков с комплексом новых функциональных свойств на основе металлизированных волокон», № 18-29-19034\18.

Литература

1. Баурова Н.И. Технологическая наследственность при производстве деталей машин из полимерных композиционных материалов: монография / Баурова Н.И., Зорин В.А. - М.: МАДИ - 2018 - 220 с.
2. Петрова А.П. Клеи, клеевые связующие и клеевые препреги / Петрова А.П., Малышева Г.В. - М.: ВИАМ - 2017 - 472 с.
3. Баурова Н.И. Применение полимерных композиционных материалов при производстве и ремонте машин: учеб. пособие / Баурова Н.И., Зорин В.А. - М.: МАДИ - 2016 - 264 с.
4. Нелюб В.А. Методика оценки кинетики процесса пропитывания углеродных тканей эпоксидным связующим / Нелюб В.А., Марычева А.Н. // Все материалы. Энциклопедический справочник - 2017 - № 12. С. 72-75.
5. Городецкий М.А., Тепишкина Е.С., Чирва П.И. Типовые проблемы при выборе вспомогательных материалов для инфузионных технологий формования изделий из стеклопластиков // Все материалы. Энциклопедический справочник - 2017 - № 4. С. 60-65.

Влияние состава алкоксида как отвердителя на эксплуатационные свойства эпоксидного клея

А.В. Пестов (*pestov@ios.uran.ru*)¹, ***В.А. Осипова***¹, ***И.С. Пузырев***¹,
И.А. Веретенникова², ***Д.И. Вичужанин***², ***С.В. Смирнов***²

¹***Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского
УрО РАН, г. Екатеринбург***

²***Институт машиноведения УрО РАН, г. Екатеринбург***

Возможность получения широкого спектра композиций на основе ограниченного круга коммерческих эпоксидных смол является существенным преимуществом данного типа полимерной основы адгезивных материалов. Одним из подходов для реализации такой возможности является расширение химических свойств отвердителя и соотвердителя путем дополнительной функционализации. При этом возникают новые полезные эксплуатационные свойства у отвержденного материала.

Стандартный реагент для холодного отверждения –полиэтиленполиамин (ПЭПА) - может быть использован для горячего отверждения [1,2]. Его функционализирование карбоновыми кислотами позволяет улучшить механические свойства [3] и сформировать антикоррозионные свойства покрытия металла [4]. Использование алкоксида титана (IV) в качестве катализатора горячего отверждения обеспечи-

вает качественное склеивание различных неорганических материалов [5], увеличивает термо- и вакуумстойкость и позволяет формировать эффективные покрытия металлов [6].

С учетом перспективности подхода изменения химического состава и строения коммерческих отвердителей с целью увеличения их функциональности в настоящей работе предпринята попытка расширения спектра адгезивных материалов на основе коммерческой эпоксидной смолы ЭД-20 путем модифицирования ее алкоксидами металлов. Для этого проведено сравнение клеящей способности материалов, содержащих алкоксид меди (II), бора (III), алюминия (III), титана (IV), циркония (IV) и олова (IV). Как следует из полученных данных, содержание гель-фракции и предел прочности клеевого соединения при сдвиге в значительной мере зависит от природы металлоцентра в использованном алкоксиде. При этом эффективность склеивания зависит и от состава обрабатываемого металлического изделия. Так, наибольшее значение предела прочности достигается в случае алкоксида титана (IV) на хром-содержащей стали. Сравнимую активность и на стали, и на алюминиевом сплаве показал алкоксид меди (II). Использование алкоксида циркония (IV) продемонстрировало его низкую активность, что обеспечило склеивание хуже, чем при холодном отверждении с использованием ПЭПА.

Таким образом, изменение состава алкоксида металла и формируемого им металлоцентра при использовании в качестве отвердителя эпоксидной смолы позволяет эффективно корректировать эксплуатационные свойства конечного адгезивного материала.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 19-19-00571).

Литература

1. Жаворонок Е.С. Особенности отверждения смесей дианового и алифатического эпоксидных олигомеров с различной реакционной способностью / Жаворонок Е.С., Сенчихин И.Н., Колесникова Е.Ф. и др. // Высокомолекул. соедин. Б. - 2010 - Т. 52. № 4. - С. 706-714.
2. Arasa M. Anionic copolymerization of DGEBA with two bicyclic bis(γ -lactone) derivatives using tertiary amines as initiators / Arasa M., Ramis X., Salla J.M., Mantecon A., Serra A. // Polymer - 2009 - V. 50, № 10, P. 2228-2236.
3. Bratychak M. Chemical modification of ED-24 epoxy resin by adipic acid / Bratychak M., Astakhova O., Mykhailiv O., Stryzhachuk A., Shyshchak O. // Chemistry & Chemical Technology - 2012 - V. 6, № 1, P. 51-57.

4. Пестов А.В. Модифицирование адгезивных материалов на основе эпоксидных олигомеров фторсодержащими органическими соединениями / Пестов А.В., Пузырев И.С., Мехаев А.В., Горбунова Т.И., Салоутин В.И., Смирнов С.В., Вичужанин Д.И., Матафонов П.П. // Ж. прикл. химии - 2014 - Т. 87, № 4, С. 482-487.
5. Суворов А.Л. Свойства полимеров на основе эпоксидных смол и сложноэфирных олигомеров, содержащих титан / Суворов А.Л., Дульцева Л.Д., Овчинникова Г.И. и др. // Пластич. массы - 1989 - № 3. - С. 95-96.
6. Пестов А.В. Разработка новых адгезивных материалов на основе эпоксидных олигомеров, наполненных органическими соединениями / Пестов А.В., Кузнецов В.А., Мехаев А.В. и др. // Клеи, герметики, технологии - 2014 - № 8 - С. 2-8.

Модифицирование в низкотемпературной плазме – эффективный метод улучшения адгезии полимеров

М.С.Пискарев (*mikhailpiskarev@gmail.com*),

А.Б. Гильман, А.А. Кузнецов

***Институт синтетических полимерных материалов
им. Н.С. Ениколопова РАН, г. Москва***

В настоящее время полимерные материалы находят широкое применение практически в любой отрасли промышленности и народного хозяйства, а в последнее десятилетие – в биологии, медицине и здравоохранении. Следует, однако, отметить, что поверхность большинства полимеров является гидрофобной – плохо смачивается, окрашивается и склеивается, а также имеет недостаточную адгезию в составе композитных материалов. Поэтому для многих областей применения контактные и адгезионные свойства полимеров требуют существенного улучшения. Известно, что одним из наиболее технологичных и экологически чистых методов модифицирования поверхности полимерных материалов является воздействие низкотемпературной плазмы, которое позволяет изменять свойства наноразмерного поверхностного слоя полимера, не влияя на его объемные характеристики [1–3]. Обработка поверхности полимеров в плазме в среде неполимеризующихся газов или с помощью метода полимеризации в плазме с нанесением гидрофильных покрытий существенно улучшает контактные и адгезионные свойства. С другой стороны, путем полимеризации в плазме определенных прекурсоров возможно нанесение тонких гидрофобных слоев-покрытий, обеспечивающих полимерам иные интересные свойства.

Для модифицирования полимеров успешно применяют воздействие высокочастотной (ВЧ) плазмы пониженного давления емкостного или индуктивного разрядов, а также диэлектрического барьерного разряда при атмосферном давлении. Используют и другие виды разрядов – микроволновый (СВЧ) разряд, разряды промышленной частоты и постоянного тока, разряды килогерцовой частоты. Многообразие применяемых методов определяется не только видом разряда, но и природой газовой фазы, в атмосфере которой осуществляют процесс. Это может быть среда неполимеризующегося газа – инертного (Ar, He), азота, кислорода, воздуха, аммиака и т.п. В этих случаях на поверхности полимера происходит образование кислород- или азот содержащих групп, приводящее к значительному увеличению гидрофильности и обеспечивающее улучшение адгезионных свойств полимеров. Изменяется также морфология модифицированной поверхности, увеличивается ее шероховатость, что способствует улучшению адгезионных свойств. В качестве рабочей атмосферы может быть использована газовая фаза (пары) практически любого органического соединения различной химической природы (прекурсора), так как для осуществления процесса полимеризации в плазме наличие кратных химических связей не обязательно, а образующиеся наноразмерные покрытия характеризуются высокой адгезией к модифицируемой поверхности. Часто процесс полимеризации в плазме с осаждением тонкого слоя полимера проводят после активации исходной поверхности в плазме в среде неполимеризующегося газа. Процесс предварительной активации позволяет обеспечить высокую адгезию к модифицируемой поверхности за счет образующихся активных центров (радикалов, кислород- и азотсодержащих групп). Осаждение тонких наноразмерных пленок полимеров на поверхности возможно также с помощью таких плазмохимических методик, как магнетронное распыление, электронно-лучевое диспергирование полимерных мишеней в вакууме, а также под воздействием ионных и электронных пучков и лазерного излучения.

В качестве примера улучшения адгезионных свойств ряда полимеров в таблице приведены полученные нами результаты по модифицированию в разряде постоянного тока пониженного давления (рабочий газ - воздух) пленок полиэтилентерефталата (ПЭТФ), сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ), политетрафторэтилена (ПТФЭ) и полипиромеллитимида (ПИ). Величина силы отслаивания (A) определена по стандартному методу ASTM 1876-01

для клеевых соединений пар полимеров, использованы клеи - смола ЭД-20, ПУ (полиуретановый клей), ЭВА (сополимер этилена с винилацетатом) и циановый эфир (ЦЭ).

Образец		А, Н/м		
		ЭД-20	ЭВА	ПУ
ПЭТФ/ПЭТФ	Без обработки	10 ± 1	197 ± 15	139 ± 14
	Обработка в плазме	231 ± 20	533 ± 47	566 ± 45
ПИ/ПИ	Без обработки	15 ± 1.2	87 ± 6	101 ± 13
	Обработка в плазме	170 ± 23	210 ± 16	589 ± 41
ПТФЭ/ ПТФЭ	Без обработки	10 ± 1	5 ± 0.5 (ЦЭ)	10 ± 1
	Обработка в плазме	160 ± 19	190 ± 14 (ЦЭ)	290 ± 26
ПЭТФ/ПИ	Без обработки	10 ± 1	205 ± 16	142 ± 13
	Обработка в плазме	261 ± 21	610 ± 51	550 ± 47
ПЭТФ/СВМПЭ	Без обработки	28 ± 3	20 ± 2	22 ± 2
	Обработка в плазме	283 ± 25	461 ± 32	470 ± 30
ПЭТФ/ПТФЭ	Без обработки	10 ± 1	10 ± 1	10 ± 1
	Обработка в плазме	160 ± 19	233 ± 16	280 ± 24

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации и РФФИ (грант № 18-32-00901).

Литература

1. Polymer Surface Modification: Relevance to Adhesion / Mittal K.L. - Utrecht (The Netherlands): VSP - 2009 - 394 p.
2. Поциус А. Клеи, Адгезия, Технология склеивания / Поциус А. - С-Пб.: Профессия - 2007 - 376 с.
3. Gilman A.B. Surface Modification of Polyfluoroolefine Films by Glow Discharge / Gilman A.B., Piskarev M.S., Yablokov M.Yu., Kuznetsov A.A. // Rus. J. General Chem - 2015 - V. 85. №. 5, P. 1302-1310.

Термоотверждаемый акриловый клей высокой прочности

О.С.Сивохина, Н.В.Заитова, З.С.Хамидулова, К.В.Ширшин

(niip@nicp.ru)

АО «НИИ полимеров», г. Дзержинск

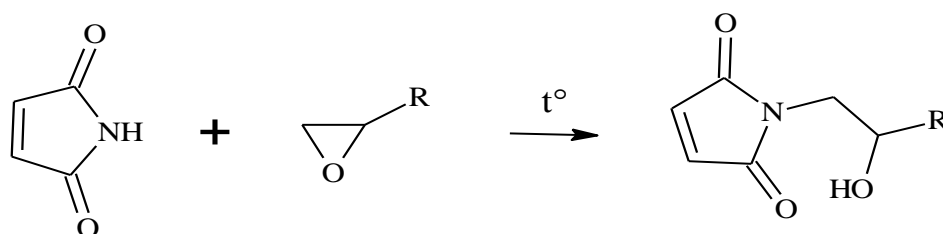
Современные разработки в машиностроении приводят к использованию деталей нестандартных форм, изготовленных из разнообразных материалов. Часто при сборке изделия необходимо соединить

детали из разнородных материалов. Одним из методов надежной фиксации подобных деталей является использование реакционноспособных акриловых клеев. Акриловые клеи не содержат растворителей, легко наносятся, образуют прочный и герметичный клеевой шов. Интервал рабочих температур для большинства акриловых клеев составляет $-20 \div +150^{\circ}\text{C}$. Расширение температурного интервала является актуальной задачей: позволяет повысить надежность клеевого соединения при длительном температурном воздействии. При этом при склеивании разнородных материалов важно обеспечить сочетание достаточной прочности и эластичности клеевого шва.

Одним из решений данной проблемы стало создание акрилового термостойкого клея марки Анатерм-116 с высокими прочностными характеристиками и интервалом рабочих температур от -30 до $+250^{\circ}\text{C}$ с сохранением прочности клеевого соединения.

Основу клея составляют акриловые мономеры и олигомеры, содержащие функциональные группы, повышающие адгезию к склеиваемым субстратам, а также бутадиен-нитрильный галогенсодержащий каучук, модифицированный эпоксидной смолой. Введение каучука позволяет снизить напряжения в клеевом шве, повысить трещиностойкость и стойкость к ударным нагрузкам при механическом и температурном воздействии.

Увеличение работоспособности клея при действии повышенных температур обеспечили за счет использования термостойких мономеров: глицидилметакрилата (ГМА) и незамещенного малеимида (МИ). Малеимида широко используются для повышения тепло- и термостойкости полимеров [1,2]: наличие жестких имидных звеньев затрудняет подвижность цепи и приводит к повышению температуры стеклования, размягчения и начала термодеструкции полимера. Кроме того, наличие подвижного атома Н в малеимиде позволяет ему участвовать в реакциях с переносом протона имидной группы без раскрытия цикла [3], в частности в реакции раскрытия эпоксидного кольца (входящего в состав ГМА и эпоксидной смолы), протекающей при температуре отверждения клея (120°C) по схеме:



Таким образом, при отверждении клея наряду с полимеризацией по двойным связям происходит дополнительная сшивка полимерных цепей за счет взаимодействия эпоксидной и имидной функциональных групп. При этом образуется уникальная полимерная сеть, определяющая свойства клеевого шва: прочность, высокую адгезию к различным субстратам, тепло- и термостойкость, работоспособность в широком интервале температур, в том числе при склеивании разнородных материалов.

Наименование показателей	25°C	Температурное воздействие				
		200°C × 3ч		250°C × 3ч		-30°C × 3ч при -30°C
		при 200°C	при 25°C	при 250°C	при 25°C	
Предел прочности при равномерном отрыве, σ , МПа на образцах*:						
- сталь-сталь	45	13	32	4	26	11
- сталь-керамика	34	12	13	-	-	10
Ударная прочность при сдвиге по Изоду, кДж/м ² на образцах*:						
- сталь-сталь	> 87	21	> 87	-	-	-
- сталь-керамика	> 87	4	> 87	-	-	-

*образцы изготовлены из стали марки 12Х18Н10Т и конструкционной керамики на основе нитрида кремния

Литература

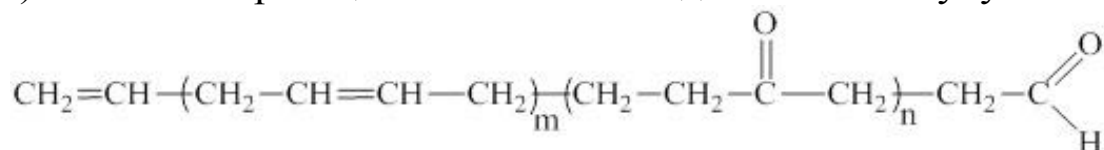
1. Thamizharasi S. Copolymerization of N-Substituted Maleimide with AlkylAcrylate and Its Industrial Applications / Thamizharasi S., B.S.R. Reddy // J Appl Polym Sci - 2001 - V. 80. - P. 1870-1879.
2. Khosravi E. Thermally degradable thermosetting materials / Khosravi E., Musa O.M. // Eur Polymer J. - 2011 - V. 47. - P. 465-473.
3. Lubczak J. Hydroxyalkylation of cyclic imides with oxiranes. Part III. Mechanism of the reaction in presence of sodium hydroxide catalyst / Lubczak J., Lubczak R., Nagor D. // Open Phys Chem J. - 2018 - V.8. - P. 67-79.

Адгезионные полимерные материалы на основе ненасыщенных поликетонов

Сидоров О.И.¹, Евсеев Н.Е.¹, Дубков К.А.²,
Семиколенов С.В.², Плешаков Д.В.³

¹ФГУП «ФЦДТ «Союз», г. Дзержинский Моск. обл. (soyuz@fcdt.ru)
²Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск,
³РХТУ им. Д.И. Менделеева, г. Москва

Синтез олигомеров нового типа – ненасыщенных поликетонов (НПК) основан на реакции закиси азота с диеновыми каучуками [1]:



Свойства НПК зависят от содержания кислорода в олигомере. Для НПК с содержанием кислорода 6, 8 и 9,5% температура стеклования составляет -86, -80, -71°С соответственно, а энергия активации вязкого течения 35,3; 37,6; 44,4 кДж/моль.

НПК могут отверждаться динитрилоксидом (ДНО) [2]. Полимерные материалы на основе НПК, отверждаемого ДНО, характеризуются повышением деформации при снижении температуры. Для полимерных материалов на основе НПК с содержанием кислорода 7 и 9,5%, отверждаемого ДНО, деформация при +50°С составляет соответственно 4,5 и 11,3%, а при -50°С составляет 96,4 и 73,2%.

Полимерные материалы на основе НПК отверждённые ДНО имеют температуру стеклования – 64÷-67°С, ограничено набухают в минеральном масле и перспективны для использования в качестве основы морозостойких и маслостойких клеев и герметиков [3].

Для скрепления высоконаполненных полимерных композиций (ВПК) с резиноканевой подложкой созданы перспективные крепящие составы (КС) на основе НПК, отверждаемых хиноловым эфиром, содержащие эпоксиангидридную составляющую с катализатором отверждения ионной жидкостью в которой имидазолиевый катион сочетается с тиоцианатом анионом.

КС имеют две температуры стеклования: от -78 до -59°С в области отрицательных температур и от 22 до 26°С в области положительных температур. Показано, что КС обеспечивают скрепление ВПК с резиноканевой подложкой в широком температурном диапазоне.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 17-03-00706).

Литература

1. Дубков К.А., Панов Г.И., Пармон В.Н. Оксид азота (I) как селективный окислитель в реакциях кетонизации двойных связей С=C органических соединений // Успехи химии - 2017 - Т. 86. № 6. С. 510-529.
2. Sidorov O.I., Dubkov K.A., Semikolenov S.V., Evseev N.E. at all. A Study of the Properties of Unsaturated Polyketone as a Representative of New-Type Reactive Oligomers for the Development of an Adhesive Composition on Its Basis // Polymer Science, Series D - 2018 - V 1. 11, № 2, P. 215-224.
3. Сидоров О.И., Евсеев Н.Е., Дубков К.А., Семиколонов С.В., Плешаков Д.В. Полимерные материалы на основе ненасыщенного поликетона – нового типа реакционноспособных олигомеров // Пластич. массы - 2018 - № 11-12, С. 14-21.

Изучение влияния интенсивности излучения на скорость фотополимеризации УФ-отверждаемых композиций методами фото-ДСК и фото-ДМА

О.А.Синеокова, О.С.Сивохина, Н.В.Заитова (niip@nicr.ru)
АО «НИИ полимеров», г. Дзержинск

Фотополимеризующиеся композиции (ФПК) находят широкое применение в различных отраслях промышленности и интерес к фотоотверждаемым материалам продолжает расти, так как технология УФ-отверждения дает ощутимые экологические и экономические преимущества по сравнению с другими способами отверждения.

Основой ФПК являются реакционноспособные мономер-олигомерные акриловые композиции, способные отверждаться с высокой скоростью под действием УФ-излучения. На скорость УФ-полимеризации помимо характеристик поглощения фотоинициаторов, мономеров и олигомеров, входящих в состав композиции, оказывает влияние и доза облучения, которая зависит от времени и интенсивности облучения [1]. Для корректного изучения процесса фотоотверждения композиций методика проведения исследований должна быть непрерывной, высокочувствительной и позволяющей количественно оценивать степень превращения реакционноспособных акрилатных групп композиции как в условиях её постоянного контакта с кислородом воздуха, так и в инертной среде. Всем этим требованиям удовлетворяет метод фото-ДСК, который применялся для исследования кинетики фотополимеризации. Было изучено влияние интенсивности УФ-излучения на скорость

фотополимеризации некоторых мономеров и олигомеров, входящих, в состав ФПК. В качестве фотоинициатора использовали 2-гидрокси-2-метил-1-фенил-1-пропанон.

Исследования проводили на приборе DSC 204 F1 Phoenix (Netzsch) с УФ-приставкой Delolux при интенсивности излучения 15, 40, 90 и 200 мВт/см² на воздухе и в среде аргона в изотермическом режиме при температуре 30°C.

Анализ результатов показал, что скорость фотополимеризации исследуемых мономеров (изоборнилакрилата (ИБА), 2-этилгексил-акрилата (2-ЭГА) и феноксиэтилакрилата (ФЭА), прямо пропорциональна интенсивности излучения как в аргоне, так и на воздухе. Максимальная скорость фотополимеризации мономеров при интенсивности излучения до 15 мВт/см² на воздухе в 2,5-3 раза меньше, чем в аргоне. Увеличение интенсивности излучения позволило снизить ингибирующее действие кислорода и максимальная скорость фотополимеризации мономеров на воздухе уменьшилась всего лишь в 1,3 раза по сравнению с аргоном. Более реакционноспособным из исследуемых мономеров при УФ-отверждении оказался ФЭА (рис.1).

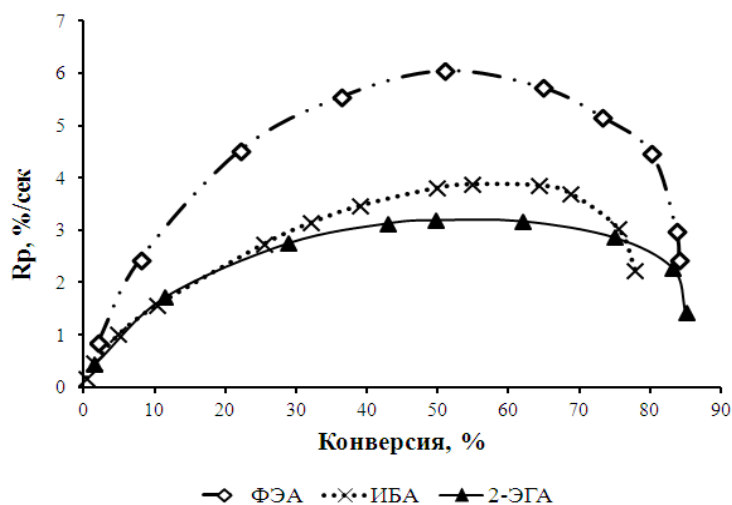


Рис. 1 - Зависимость скорости фотополимеризации ФЭА, ИБА и 2-ЭГА от конверсии при интенсивности излучения 200 мВт/см²

Аналогичные исследования были проведены с эпоксиди(мет)акрилатами Бис-ГМА и Бис-ГА (продуктами взаимодействия диглицидового эфира дифенилолпропана с метакриловой и акриловой кислотами соответственно) и олигоуретандиакрилатом ОУА 1000Т, применяемыми в качестве загустителей в ФПК. Результаты исследований показали, что более реакционноспособным из представленных загустителей оказался ОУА 1000Т - его предельная конверсия до-

стигла 79% уже при интенсивности излучения 40 мВт/см^2 . Бис-ГА более чувствителен к фотополимеризации по сравнению с Бис-ГМА – максимальная скорость фотополимеризации акрилата примерно в 2,5 раза выше, чем метакрилата при всех интенсивностях излучения.

Дополнительно представлял интерес изучить влияние температуры на предельную степень превращения ФПК (табл.). Результаты исследований, проведенные на модельных композициях при интенсивности излучения 40 мВт/см^2 , показали незначительное влияние температуры на максимальную степень отверждения композиций:

Мономер / загуститель	Температура, °С			
	30	40	50	60
ФЭА/ОУА1000Т	76,6	79,5	79,6	82,0
ИБА/ОУА1000Т	70,6	71,2	71,4	72,0

Кроме исследований фотополимеризации в стационарном состоянии методом ДСК, также проводилось изучение процесса фотоотверждения под воздействием силы и частоты методом динамического механического анализа (ДМА). Такая возможность появилась благодаря модифицированной печи DMA 242 E Artemis (NETZSCH), позволяющей подключиться к источнику излучения (УФ-приставка Omni Cure) через оптический световод, и модифицированному держателю образца на сжатие, снабженному кварцевым стеклом, через которое проходит УФ-излучение. ДМА позволяет сравнивать вязко-упругие свойства ФПК путем анализа модуля упругости E' во время фотоотверждения [2]. ДМА-кривые отвержденной низкомолекулярной композиции при различной интенсивности облучения представлены на рис. 2.

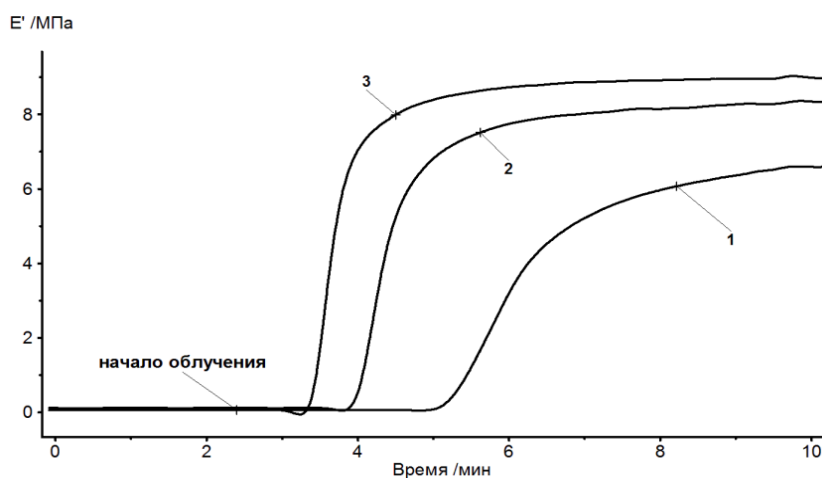


Рис. 2 - ДМА-кривые фотоотверждения при различных интенсивностях излучения: 1 – $0,5 \text{ Вт/см}^2$, 2 – $1,5 \text{ Вт/см}^2$, 3 – 6 Вт/см^2

С увеличением интенсивности с 0,5 до 6 Вт/см² уменьшается как индукционный период фотополимеризации $\tau_{\text{инд}}$ с 133 до 17 секунд, так и время достижения максимального модуля упругости, т.е. время полного отверждения с 8,5 минут до 4,9 минут.

Таким образом, комбинация методов фото-ДСК и фото-ДМА позволяют оценить эффективность используемых исходных компонентов фотополимеризующихся композиций, а также оптимизировать процесс фотоотверждения.

Литература

1. Сивергин Ю.М., Усманов С.М. Синтез и свойства олигоэфир(мет)акрилатов / Сивергин Ю.М., Усманов С.М. - М.: Химия - 2000 - 420 с.
2. Menard, Kevin P. Dynamic mechanical analysis: a practical introduction / Kevin P. Menard - CRC Press - 2008 - 240 p.

Микрогетерогенные политетрауретанэпоксиды для конструкционных клеев холодного отверждения

А.И. Слободинюк (*slobodinyuk.aleksey.ktn@mail.ru*),
В.Ю. Сеничев, М.А. Макарова, Е.Р. Волкова, А.В. Савчук
Пермский федеральный исследовательский центр УрО РАН,
г. Пермь

Уретансодержащие сегментированные эластомеры (УСЭ), состоящие из чередующихся гибких и жестких блоков, находят применение в различных областях промышленности и строительной индустрии [1–3]. Свойства таких материалов могут регулироваться в широких пределах благодаря использованию олигомеров различного химического строения, диизоцианатов, низкомолекулярных удлинителей цепи [3,4].

Особое место среди УСЭ занимают политетрауретанэпоксиды, эластичные материалы на основе эпоксиуретановых олигомеров (ЭУО), отличающихся не только повышенным содержанием уретановых групп, но и наличием гидроксильных групп в цепи, образующихся в процессе реакций отверждения.

Схема синтеза ЭУО приведена на схеме 1, Схема синтеза тетрауретанового эластомера приведена на схеме 2.

В настоящей работе представлены результаты разработки серии политетрауретанэпоксидных связующих, с регулируемым макрофазовым разделением.

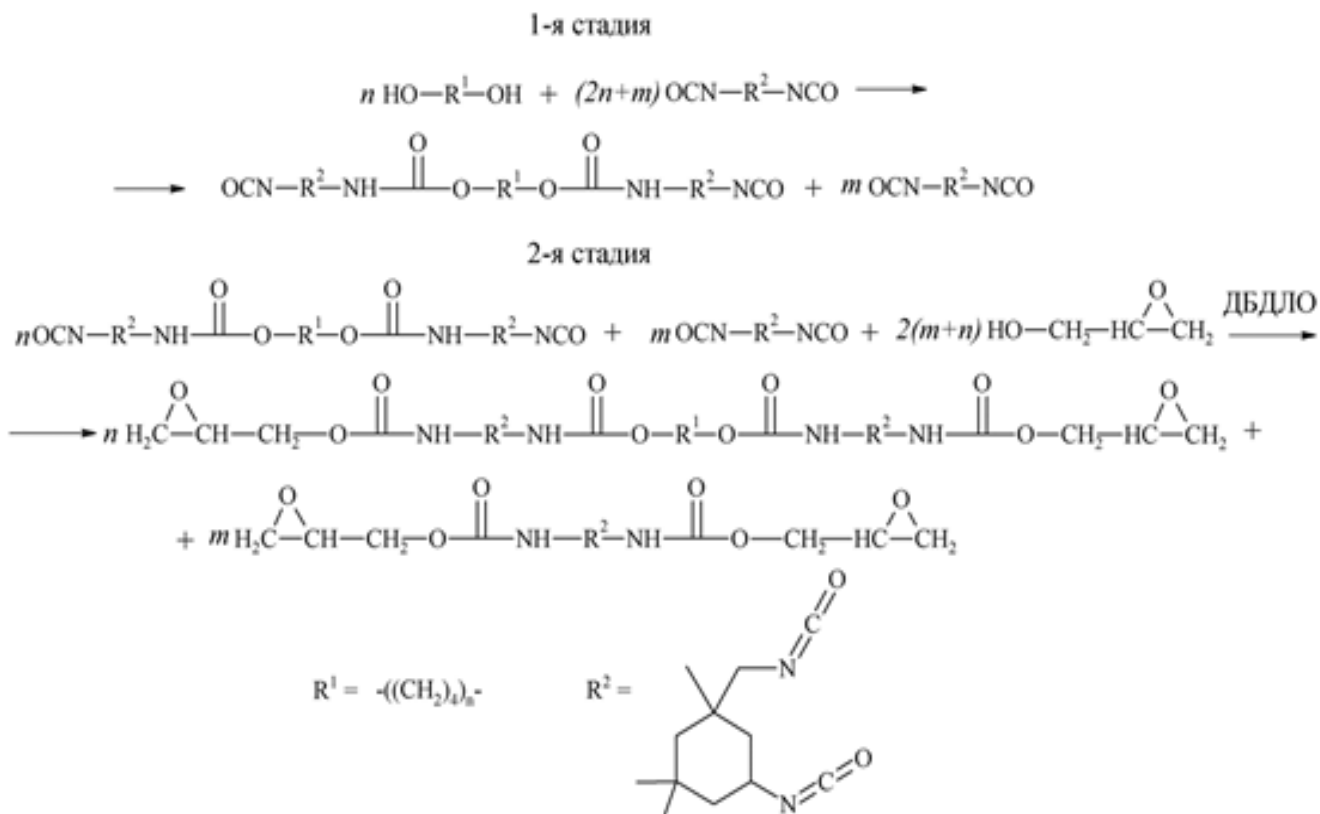


Схема 1 – Схема синтеза ЭУО

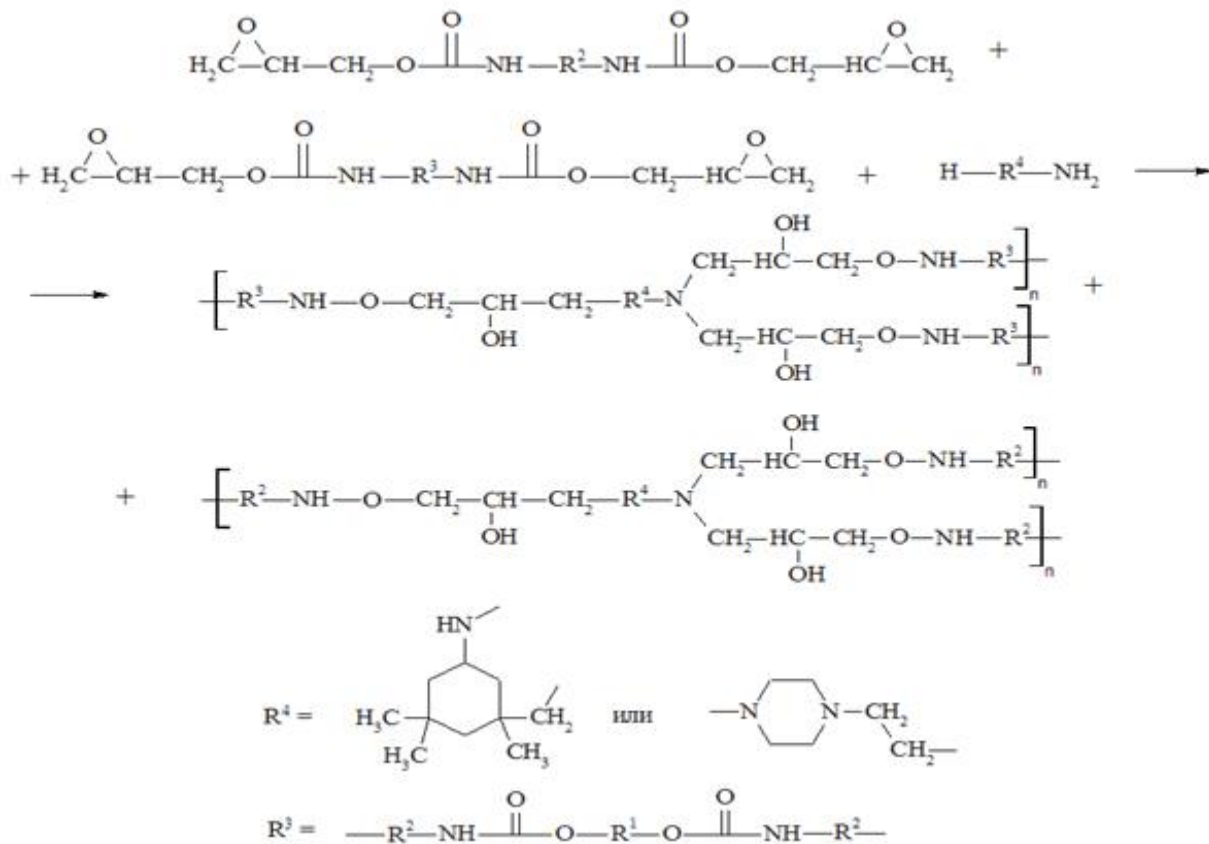


Схема 2 - Схема синтеза тетрауретанового эластомера

Исследованные связующие синтезированы на основе простого олигоэфира - олиготетраметиленоксиддиола ($M_n \approx 1400$), циклоалифатического диизоцианата - изофорондиизоцианата и эпокси спирта - глицидола. Низкая температура стеклования отвержденного материала в совокупности с отсутствием кристаллизации гибких блоков обеспечивает исследованным связующим не только повышенную морозостойкость, но и значительно более высокую устойчивость к знакопеременным нагрузкам, в том числе при вибрационных и ударных нагрузках.

Установлено, что при отверждении смесей олиготетрауретан-диэпоксидных олигомеров и диглицидилуретана, образуется макрогетерогенный эластомер. При этом отвержденный диглицидилуретан является усиливающим наполнителем. Температура стеклования гибкой матрицы при этом практически не изменяется.

Установлено, что наличие в полимерной цепи диглицидилуретановых фрагментов способствует резкому увеличению прочностных свойств отвержденных материалов (до 32 МПа при 25°C).

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России по соглашению №14.604.21.0192 (уникальный идентификатор RFMEFI60417X0192).

Литература

1. Ling Z., Hyun K.J., Jeff M., Ron H., Christopher W.M. // Polymer - 2007 - V. 48. P. 6656–6667.
2. Mekewi M.A., Ramadan A.M., ElDarse F.M., et al. // Egyptian Journal of Petroleum - 2017 - V. 26. №. 1, P. 9-15.
3. Randall D., Lee S. The polyurethanes book. New York: Wiley - 2003 - 494 p.
4. Prisakariu C. Polyurethane elastomers. New York: Springer - 2011 - 255 p.

Сверхтермостойкие органические клеи для соединения разнородных материалов

В. В. Сытов, В. А. Никулин
НПК «СТЭП», г. Санкт-Петербург

С интенсивным развитием техники возрастают требования, предъявляемые к полимерным материалам, не только в стремлении предельно повысить показатели присущих им свойств, но и сохранить большую часть исходных свойств в возможно более широком температурном диапазоне.

Применение таких материалов позволит создавать более производительные машины, приборы, оборудование, способные работать с более высокими удельными нагрузками в авиации, ракетной технике, радиотехнике и других отраслях промышленности.

В данном докладе рассмотрены возможности получения клеевых соединений металлов и углеродных композитов, выдерживающих температурное воздействие до 2000°C.

Среди адгезионных материалов, серийно выпускаемых отечественной промышленностью, наибольшей термостойкостью обладают неорганические клеи. Однако ввиду низкой прочности и хрупкости они не могут применяться в ряде ответственных изделий ракетной, авиационной, космической техники. С другой стороны, все без исключения органические материалы деструктируют при значительно более низких температурах.

Проведенные исследования показали, что существуют полимерные материалы, которые могут применяться в качестве основы термостойких клеев, образующие прочные углеродные («кокс») либо карбидные остатки в процессе пиролиза. В зарубежной литературе для обозначения таких полимеров применяют термин «preceramic polymer» (предкерамический полимер).

Для получения термостойких клеевых композиций на основе предкерамических олигомеров в них вводят наполнители, которые можно разделить на две основные группы: инертные и активные. Назначение первых, помимо обеспечения требуемых для клея реологических характеристик, - уменьшение линейной и объемной усадки композиции в процессе пиролиза. В качестве наполнителя этой группы выбирают порошки материалов, обладающих повышенной термостойкостью (оксиды, карбиды, нитриды, бориды и т.д.). Как правило, предпочитают наполнитель, наиболее близкий по химической природе к материалу, который будет получен при пиролизе предкерамического полимера. Наполнители второй группы (активные) при повышенных температурах вступают во взаимодействие друг с другом либо с продуктами пиролиза связующего вещества с образованием прочных керамических структур.

Особенностью большинства разработанных в настоящий момент термостойких адгезивов на основе предкерамических полимеров является необходимость в первичном нагреве склеенного изделия до экстремальных температур при соблюдении ряда условий: низкая скорость нагрева, инертная среда, наличие давления на клеевой шов.

Фактически первичный нагрев является одной из технологических операций при получении клеевого соединения, притом достаточно трудоемкой и дорогостоящей, а в ряде случаев принципиально неосуществимой (например, для некоторых крупногабаритных изделий).

Большой интерес представляют полимерные клеевые композиции, способные претерпевать переход в керамическую фазу непосредственно в процессе эксплуатации при повышенных температурах. За рубежом интерес к таким материалам возрос после аварии, произошедшей в 2003 году при посадке шаттла «Колумбия». Избежать катастрофы можно было бы при наличии в NASA ремонтных адгезионных материалов, работоспособных при экстремально высоких температурах, которыми непосредственно на орбите следовало бы осуществить восстановление теплозащитного слоя, нарушенного при взлете шаттла. Однако на тот момент подобных технологий и материалов не существовало. Отечественной промышленностью ранее выпускался клей «холодного» отверждения ВТК-1Х, разработанный коллективом ЦНИИМ и способный работать при температуре до 2000°С. Однако к настоящему моменту ряд важнейших компонентов данного клея снят с производства.

Специалистами НПК «СТЭП» разработан полимерный клей «холодного» отверждения «СТЭП-ТК2» ТУ 20.52.10-092-05770317-2019, который можно рассматривать как развитие ВТК-1Х. Данный клей основан на принципиально новой сырьевой базе и обладает высокими физико-механическими характеристиками при стандартных условиях (прочность при сдвиге клеевого соединения более 11 МПа), а при нагревании до 500-600°С претерпевает структурный переход с образованием вторичной неорганической структуры, обладающей высокой термостойкостью, благодаря чему клеевое соединение сохраняет высокую прочность при температурах до 2000°С. До температуры 1000°С клей может эксплуатироваться как в инертной, так и в окислительной среде (например, в среде воздуха). При более высоких температурах клей работает в инертной среде (как и большинство термостойких материалов, для склеивания которых он предназначен).

Клей СТЭП-ТК2 предназначен для соединения керамики, графита, углерод-углеродных композиционных материалов и др. Исходя из информации, представленной в открытых источниках, на данный момент других полимерных клеев с сопоставимой рабочей температурой не существует.

В отличие от неорганических высокотемпературных адгезивов, данный клей не является хрупким и обладает стойкостью к вибрационным нагрузкам, температурным перепадам, переходам через 0°C и др. Благодаря своей полимерной структуре клей хорошо подходит для соединения разнородных материалов с различными значениями КЛТР, в то время как склеивание подобных материалов неорганическими адгезивами с большой вероятностью приводит к разрушению клеевого соединения при длительной эксплуатации под действием климатических факторов.

Ожидается, что разработанный клей будет востребован в авиационной, космической, ракетной технике для соединения теплонагруженных элементов конструкции, а также может быть применен и в других отраслях промышленности, например на сталелитейных производствах.

Эластомерные клеевые композиции для амортизирующих конструкций

Н.А. Третьякова, И.И. Абольская, А.Ю. Кондюрин

(otdel7@progress-omsk.ru)

ФГУП «ФНПЦ «Прогресс», г. Омск

В судостроительной отрасли резинокордные амортизаторы, изготовленные с помощью клеев методом послойной сборки с последующей вулканизацией, работают при высоких динамических и силовых нагрузках, подвергаются воздействию агрессивных сред и зачастую имеют длительный срок службы, достигающий не один десяток лет. Такие жесткие условия эксплуатации весьма критичны для эластомеров, склонных к старению. Клеевые соединения в разнородных системах, к которым относится резинометаллический и резинокордный композит, являются концентраторами напряжений и тем самым затрагивают вопросы надежности изделий в целом. Из-за отсутствия производства в России и Ближнем зарубежье компонентов клеев многие имеющиеся рецептуры являются неактуальными или содержат дефицитные компоненты. В связи с этим актуальными остаются вопросы получения клеевых композиций на основе недефицитных, преимущественно отечественного производства материалов, как это требуется для изделий специальной тематики.

Одной из актуальных проблем в части применения клеев в РФ является отсутствие производства клеев для крепления резин к металлам горячим способом. В связи с этим в РФ широко применяются клеи марок Хемосил 211, 411, 222 (производитель LORD Germany GmbH) или их аналоги (Силбонд, Тиксон и др.). В рамках работ по импортозамещению в ФГУП «ФНПЦ «Прогресс» с 2014 года проводятся исследования по разработке двухкомпонентной системы клеев, близких к маркам Хемосил. По результатам работ получен клеевой подслои К-17-11 [1], не уступающий по адгезионным свойствам Хемосилу 211, который также может применяться в качестве клея для резин на основе полярных каучуков (бутадиен-нитрильного, хлоропренового), таблица 1.

Таблица 1 – Результаты испытаний клеевого подслоя

Субстраты	Прочность связи при отслаивании, кН/м	
	Хемосил 211	Подслои К-17-11
Резина на основе 100 мас.ч. БНКС-40АМН + титановый сплав ПТ-3В	13,7	13,2

Для склеивания резин на основе неполярных каучуков (натурального, изопренового, бутадиенового, бутадиен-стирольного и бутилкаучука) к металлу в процессе вулканизации разработан адгезив К-17-21, обеспечивающий в комплексе с подслоем К-17-11 оптимальные показатели прочности связи (табл. 2).

Таблица 2 – Результаты испытаний адгезива

Субстраты	Прочность связи при отслаивании, кН/м	
	Хемосил 211 + 222	Подслои К-17-11 + адгезив К-17-21
1. Резина на основе 100 мас.ч. СКМС-30АРК+ ст. 07Х16Н4Б	11,1	12,7
2. Резина на основе 100 мас.ч. бутилкаучука + ст. 20	12,5	12,0
3. Резина на основе 70 мас.ч. СКИ-3 и 30 мас.ч. СКД + титановый сплав ПТ-3В	7,6	7,6

Еще одним направлением в рецептуростроении клеевых композиций, осуществляемом ФГУП «ФНПЦ «Прогресс», является разработка клеев на основе каучуков для крепления резин друг с другом и обрезиненным кордом в процессе производства амортизаторов. Последние разработки клеев связаны с применением промоторов адгезии на основе соединений ϵ -капролактама и функциональных веществ, применяемых в производстве шин и РТИ (алифатические кислоты, спирты, диамины, ангидриды и др.). В процессе исследований получены клеевые композиции с улучшенными свойствами: повышенной жизнеспособностью [2], стойкостью к экстремальным условиям эксплуатации [3]. При этом всегда наблюдалось улучшение и адгезионных свойств разработанных клеев, которые по результатам испытаний внедрены в производство резинокордных амортизаторов.

Литература

1. Пат. 2637239 РФ. Клеевой подслои для крепления резин к металлу при вулканизации / Третьякова Н.А., Ходакова С.Я., Абольская И.И., Бобров С.П.; опубл. 01.12.2017. - Б.И. № 34.
2. Третьякова Н.А. Регулирование свойств эластомерных клеев путем создания в них пространственно-затрудненных аддуктов изоцианатов // Сб. 24 Междунар. науч.-практич. конф. «Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технологии», М. - 2019 - С. 138-141.
3. Третьякова Н.А. Увеличение стойкости резинокордных изделий к воздействию внешних факторов морского климата // Промышленное производство и использование эластомеров - 2018 - Вып. 3. С. 43-46.

Клеи на основе силанмодифицированных полимеров, влияние состава на свойства

***С.А. Удра (sergei.udra@wacker.com)
ООО «Вакер Хемп Рус», г. Москва***

Компания Wacker вступила в мир силанмодифицированных полимеров около 10 лет тому назад, и с тех пор этот сегмент с каждым годом растет, разрабатываются новые марки продукции. Силанмодифицированные полимеры (SMP) все шире применяются во всем мире при производстве клеев, герметиков и покрытий. В то время как рост применения клеев и герметиков в целом для всех систем составляет менее 10%, отмечается намного более значительный прирост применения SMP, которые продолжают вытеснять

альтернативные связующие из-за ужесточения экологических нормативов и требований к качеству.

Успех этих полимеров связан с тем, что возникнув на стыке полиуретанов и силиконов, они сочетают в себе основные их преимущества, среди которых: простота в компаундировании, конечные продукты обладают отличной адгезией к различным поверхностям, перекрашиваются, не вспениваются при нанесении на влажные поверхности, однокомпонентные, влагоотверждаемые, безопасны и просты в применении.

Полимеры торговой марки Geniosil[®] STP-E позволяют разрабатывать составы клеев и герметиков с твердостью по Шору А от 20 до 70. Низкая вязкость и высокая реакционная способность таких полимеров, наряду с их универсальностью означают, что при разработке рецептур можно использовать широкий набор наполнителей и пластификаторов.

Клеи и герметики на основе этих полимеров имеют более широкий профиль адгезии по сравнению с полиуретанами, силиконами и акрилатами. Кроме того, конечные продукты не содержат опасных компонентов, поэтому упаковка не требует предупреждающей маркировки.

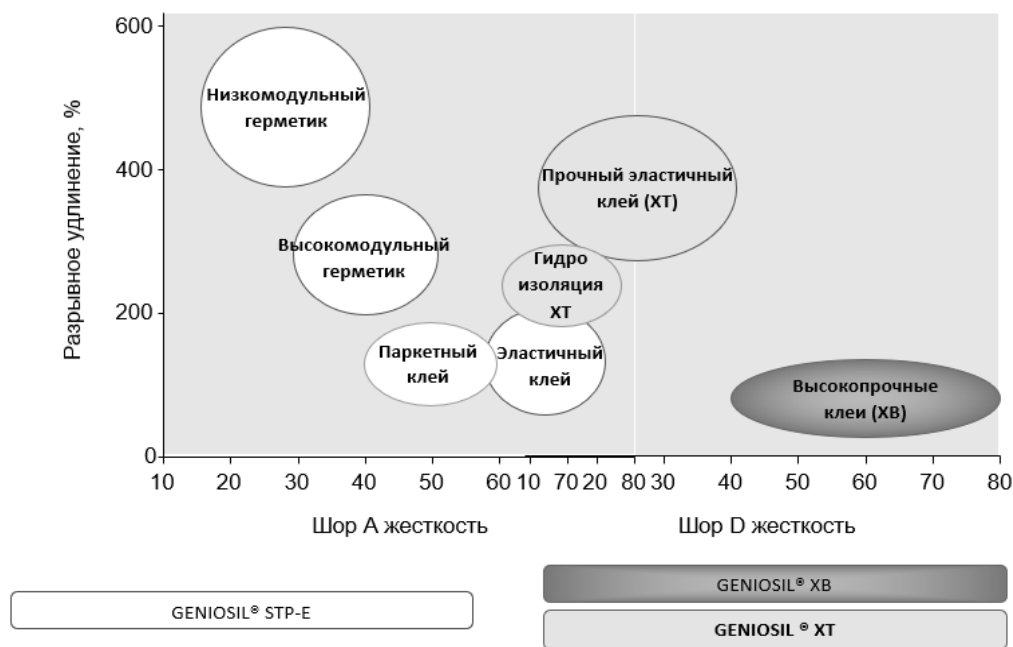
По мере того как промышленность отходит от механического крепежа, все чаще возникает необходимость в продукте, который мог бы обеспечить склеивание неоднородных материалов и использоваться в конструкционных клеях, где необходимо обеспечить прочность склейки выше 10 Н/мм².

Для этих целей компанией WACKER была разработана марка Geniosil[®] XB, обеспечивающая конструкционное склеивание. В настоящее время данный SMP успешно применяется в композициях, для которых стандарты D3 и D4 являются обязательными; например, для неструктурного скрепления дерево-дерево с помощью однокомпонентного клея.

С выпуском на рынок марки XB стало ясно, что необходим аналогичный полимер, который будет обеспечивать прочное склеивание при сохранении эластичности соединения. В результате в линии продуктов GENIOSIL[®] появилась новая марка - XT, которая может быть использована как в составе клеев, так и для покрытий.

Разработанные на основе XT полимера составы клеев показывают беспрецедентную для гибридных полимеров прочность при раздире, более 30 Н/мм. Особенно интересны XT полимеры тем, что

продукты на их основе сочетают высокие прочность ($>5 \text{ Н/м}^2$) и удлинение ($>500\%$), что делает их пригодными для склейки частей, подвергающихся постоянным динамическим нагрузкам, например, в бытовой технике или в транспортных средствах, в частности, для крепления ветровых стекол.



Все силанмодифицированные полимеры компании Wacker неограниченно смешиваются между собой, что реализует концепцию универсальности, когда из одного набора исходных полимеров с использованием наполнителей и пластификаторов можно производить продукты с регулируемыми в широком диапазоне свойствами. В докладе показаны приемы управления свойствами клеев на основе SMP через оптимизацию составных компонентов.

Модифицирование герметика марки Виксинт У-2-28НТ аморфным бором

*Д.В. Харитонов^{1,2}, А.А. Анашкина^{1,2}, М.С. Моторнова^{1,2},
В.Г. Цверева¹ (info@technologiya.ru)*

¹АО «ОНПП «Технология» им. А.Г. Ромашина», г. Обнинск

²РХТУ им. Д.И. Менделеева, г. Москва

В настоящее время герметик Виксинт У-2-28НТ используют в керамической промышленности в качестве связующего между материалами - керамикой и металлом. В связи с постоянным повышением

требований к надежности готовых керамических изделий, улучшение физико-механических свойств герметика является актуальной задачей.

Ранее в работе [1] были проведены исследования по модификации герметика марки Виксинт У-1-18 аморфным бором с целью создания композиции, стойкой к воздействию нейтронной излучений. В результате были увеличены следующие показатели: эластичность, твердость и адгезия к металлическим и стеклянным подложкам.

В рамках настоящего исследования были проведены эксперименты по введению аморфного бора в пасту У-2 и дальнейшему добавлению в композицию гидрофобизирующей жидкости 136-41 и катализатора К-28. Все компоненты перемешивали между собой с помощью диссольвера марки Dispermat [2]. В результате были отмечены следующие изменения свойств герметика: повышение эластичности, увеличение жизнеспособности, а также увеличение прочности при сдвиге.

Литература

1. Чухланов, В.Ю. Герметизирующая композиция на основе низкомолекулярного диметилсилоксанового каучука, модифицированного аморфным бором В.Ю. Чухланов, О.Г. Селиванов, Н.В. Чухланова // Клеи, герметики, технологии - 2018 - № 8, С. 16-19.
2. Харитонов Д.В. Технологические аспекты приготовления кремний органического герметика «Виксинт У-2-28НТ» для использования в силовых конструкциях керамических изделий Харитонов Д.В., Анашкина А.А., Моторнова М.С., Шмидт Л.А. // Клеи, герметики, технологии - 2018 - № 1, С. 26-31.

Методика оптимизации режимов отверждения

*Чэнь Янян, Г. В. Малышева (malyin@mail.ru)
МГТУ им. Н. Э. Баумана), г. Москва*

Современные композиты на основе полимерных матриц применяются в качестве конструкционных материалов при изготовлении изделий в машиностроении, авиастроении, ракетно-космическом производстве и многих других отраслях [1]. Качество деталей из полимерных композитов окончательно формируется на технологической операции - отверждение [2]. Типовой технологический режим отверждения состоит из нескольких этапов: подъема температуры до заданного уровня, выдержка и охлаждение. Для изделий сложной геомет-

рической формы и больших габаритов этап повышения температуры разбивают на несколько участков (до и после температуры гелеобразования).

Целью настоящего исследования является оптимизация режимов отверждения изделий на основе эпоксидной матрицы.

В качестве объекта исследования использован состав на основе эпоксидиановой смолы, диаминодифенилсульфона, диэтиленгликоля и стеклоткани марки Т-10.

Работа состоит из двух частей: экспериментальной и теоретической. В экспериментальной части были определены следующие параметры: количество теплоты, выделяемой в процессе отверждения, значения коэффициентов теплопроводности и температуропроводности.

Количество теплоты, выделяемой в процессе отверждения связующего, определяли с использованием дифференциально-сканирующего калориметра (DSC 204 F1 Phoenix). Значения коэффициентов температуропроводности и теплопроводности связующего в жидком, гелеобразном и твердом состоянии определены методом лазерной вспышки (LFA 457 MicroFlash – NETZSCH). Особенностью проведения данных исследований является использование специальной оправки, обеспечивающей непрозрачность исследуемого материала для лазерного излучения. По кривым ДСК, уравнению Аррениуса [4] и модели Камал [5] определяли кинетические параметры исследованного состава связующего.

В теоретической части работы проведено моделирование процесса отверждения стеклопластика на основе эпоксидного связующего в программе PAM-RTM. В теоретической части также оценивали продолжительность процесса нагрева в зависимости от теплофизических свойств использованного материала. Расчеты проводили в программе Femap NX Nastran. В результате моделирования процесса отверждения получены температурное состояние и степень отверждения стеклопластика для разных скоростей подъема температур на первом (до точки гелеобразования) и третьем (после точки гелеобразования) участках режима отверждения.

Оптимальные значения режима отверждения определяли методом идеальной точки. В качестве оптимизируемого параметра использовались значения скорости повышения температур (на двух участках, до и после точки гелеобразования). В качестве критериев оптимизации использовали два параметра: общую продолжитель-

ность и градиент температур по высоте образца стеклопластика. При оптимизации были использованы следующие значения скорости процесса подъема температуры: 1, 2, 3, и 5°С/мин.

В качестве исходных данных для проведения моделирования были использованы результаты экспериментальных исследований. В результате проведения экспериментальных исследований установлено, что при увеличении скорости процесса нагрева с 1°С/мин до 5°С/мин, количество выделяемого тепла снижается практически в два раза, с 270 Дж/г до 158 Дж/г. Значения коэффициента теплопроводности при переходе эпоксидного связующего из жидкого состояния в твердое увеличиваются с 0,08 Вт/(м·К) до 0,25 Вт/(м·К). Значения теплоемкости, наоборот, уменьшаются с 1980 Дж/(кг·К) до 1350 Дж/(кг·К). Учет теплофизических свойств при изменении агрегатного состояния эпоксидного материала позволяет очень существенно повысить точность расчетов.

В результате оптимизации установлено, что при использовании двухступенчатого режима нагрева, на участке до точки гелеобразования целесообразно проводить нагрев со скоростью 2°С/мин, а после точки гелеобразования скорость необходимо повысить до 3°С/мин. Это позволит сократить общую продолжительность процесса нагрева. Конкретные значения температур этапа гелеобразования и начала процесса отверждения определяются химической природой связующего, теплофизическими свойствами армирующего наполнителя и геометрическими размерами композита.

Литература

1. Новиков А.Д., Просунцов П.В., Резник С.В. Определение конструктивного облика рефлектора зеркальной космической антенны из композиционного материала // Вестник Российского университета дружбы народов. Серия: Инженерные исследования - 2017 - Т.18, -№ 3, С. 308-317.
2. Петрова А.П. Клеи, клеевые связующие и клеевые препреги: учеб. пособие / Петрова А.П., Малышева Г.В. М.: Изд-во ВИАМ - 2017 - 472 с.
3. Чэнь Янян. Определение теплофизических свойств эпоксидных материалов в процессе их отверждения / Чэнь Янян, Мараховский П.С., Малышева Г.В. // Труды ВИАМ - 2018 - № 9. С. 21-26.
4. Laidler K.J., Bunting P.S. The chemical kinetics of enzyme action // Oxford: Clarendon Press - 1973 - V. 84 (3). P. 146-152.
5. Kamal M.R., Sourour S. Kinetics and thermal characterization of thermoset cure // Polymer Engineering & Science - 1973 - V.13(1). P. 59-64.

Исследования переходных слоев в гибридных эластомерных материалах медицинского назначения

Е. Н. Шульгина¹ (info@medsil.ru), Ю. А. Наумова², Д. Ю. Зиненко¹,
П. Д. Феклисов²

¹АО «МедСил», г. Мытищи

²МИРЭА - Российский технологический университет, г. Москва

Разработка новых полимерных композиционных материалов является перспективным направлением. При этом не теряют своей актуальности задачи, связанные с разработкой композиционных материалов, сочетающих технологичность на стадиях их переработки и комплекс полезных эксплуатационных свойств, например, гипоаллергенность, биосовместимость, устойчивость к агрессивным средам, воздухопроницаемость и др [1].

Как показывает практика, одним из способов решения данной задачи является создание гибридных материалов, представляющих собой полимерный композит, пригодный для изготовления специальных изделий медицинского назначения, сочетающих, например, высокую воздухопроницаемость и инертность при контакте со средой организма. В предлагаемой работе была предпринята попытка создания такого композита, состоящего из двух или более слоев эластомерных материалов различной природы, в частности, на основе силиконовых и карбоцепных каучуков. Изготовление опытных образцов осуществлялось через растворные и латексные технологии. В разработанном композите, имеющем конструкционное назначение, один из слоев представляет собой несущий армирующий элемент и обеспечивает необходимые механические характеристики материала (прочность, жесткость, газонепроницаемость и т.д.), а второй – обеспечивает совместную работу армирующих элементов и защиту их от механических повреждений и агрессивной химической среды.

При создании гибридного полимерного композиционного материала важным вопросом является анализ процессов взаимодействия на границе раздела слоев разнородных эластомерных материалов, природа и интенсивность которых определяет работоспособность изделия.

Для изучения явлений, происходящих на границе раздела в гибридном материале в технологических процессах его получения, проводилось исследование процессов массопереноса с использованием метода послойного анализа через измерения концентрации компонентов вулка-

низующей группы по расстоянию [2]. Пленки, процесс массопереноса в которых планировалось изучать, изготавливались толщиной около 100 мкм из латекса натурального каучука и растворов силоксановых резиновых смесей. Полученные пленки разрезали на пластины заданного размера, из которых собирался слоистый набор пленок из эластомерных материалов одной природы. Пачку пленок помещали между армирующим и защитным слоями. После проведения процесса вулканизации, который осуществлялся при температурах 70-100°C в течение заданного времени, пачку пленок разбирали, отмечая положение каждой из пленок в пачке. Анализ процесса массопереноса, прежде всего, компонентов вулканизирующих групп проводили с помощью ИК-спектрометра Nicolet iS5 фирмы ThermoScientific (США) с приставкой МНПВО iD3 ATR. По характерным для исследуемых ингредиентов полосам поглощения определяли их наличие в каждой из пленок, а по величине пика – относительную концентрацию.

На основании полученных результатов для изготовления гибридных материалов были разработаны рецептурно-технологические решения, обеспечивающие беспрепятственное протекание вулканизационных процессов в армирующем материале и формирование вулканизатов на основе силоксановых каучуков с требуемым комплексом эксплуатационных свойств.

При контакте двух полимеров на границе соприкосновения происходят глубокие изменения, связанные с взаимной или односторонней диффузией. Эти явления, детально изученные Воюцким С. С. и его сотрудниками, лежат в основе диффузионной теории адгезии. Существует количественная связь между адгезией и числом сегментов, протифундировавших из одного полимера в другой. Но заметная адгезия может наблюдаться и между несовместимыми полимерами вследствие локальной диффузии или локального растворения. Это явление можно объяснить тем, что в полярном полимере всегда проявляется микронеоднородность в структуре, вызванная стремлением полярных и неполярных участков образовывать отдельные друг от друга области. Такая микронеоднородность приводит к возможности диффузии неполярных групп адгезива в неполярный субстрат, тогда как полярные области не принимают участия в диффузии [3].

Для оценки степени адгезионного взаимодействия на границе раздела армирующий эластомерный материал – защитный эластомерный материал определяли адгезионную прочность образцов при расслаивании. Были установлены условия формирования гибридного

полимерного композита, обеспечивающие прочность связи в системе не менее 1,5-2,0 кН/м.

Литература

1. Дик Дж.С. Технология резины: Рецептуростроение и испытания - СПб: Научные Основы и Технологии - 2010 - 623 с.
2. Грачева Н. И. Роль процессов массопереноса при формировании адгезионных соединений: Дис. на соискание ученой степени канд. хим. наук. - М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова - 1984 - 200 с.
3. Воюцкий С.С., Вакула В.Я. Явления самодиффузии и взаимодиффузии в полимерных системах // Успехи химии -1964 - Т. 33, -№ 2, С. 205-232.

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

Влияние молекулярно-массовых характеристик полиольной цепи на свойства олигоуретантиоловых олигомеров и вулканизатов на их основе

Е.А. Антипова, Н.П. Короткова, А.С. Рассказчиков

(antipova@macromer.ru)

НПП «Макромер» им. В.С. Лебедева, г. Владимир

Полисульфидные герметики широко используются в различных отраслях техники: строительстве, машиностроении, приборостроении, самолетостроении и т. д., благодаря комплексу свойств: высокой стойкости к климатическим воздействиям (ультрафиолету, озону, воде), масло- и бензостойкости, высоким показателям газопроницаемости, широкому температурному диапазону эксплуатации от -60 до $+150^{\circ}\text{C}$, высокой адгезии к алюминию и стеклу [1]. Однако производство тиоколов оказывает крайне неблагоприятное воздействие на окружающую среду, что ограничивает мировое производство этих олигомеров. В связи с этим разрабатываются новые типы реактивных олигомеров с функциональными меркапто-группами, отверждающиеся по механизму отверждения тиоколов, например, уретантиоловые олигомеры, представляющие собой уретановые олигомеры с функциональными SH-группами:



где R - остаток полиоксиалкиленгликоля.

После отверждения по SH-группам получается гибридный полимер, в котором уретановая и тиоловая фазы связаны между собой.

Благодаря такому строению полимер сочетает в себе перечисленные выше преимущества тиоколов, а также высокую деформативность и адгезию к различным подложкам, характерные для полиуретана.

Как известно, свойства ПУ-эластомеров в значительной степени определяются их сегментированной структурой, состоящей из двух чередующихся блоков (сегментов): мягкого, формируемого полиолами, и жесткого, формируемого полиизоцианатами, короткоцепными полиолами. Степень микрофазного расслоения, прежде всего, определяется ММ мягких сегментов, а также водородными связями между жесткими сегментами [2]. Мягкие сегменты образуют эластичную матрицу, которая придает ПУ-материалу упругие свойства, жесткие сегменты образуют физические поперечные связи и выступают, как армирующий «наполнитель» [3].

В данной работе, выполненной в НТЦ компании «Макромер», проведено исследование влияния ММ и строения полиола на свойства уретантиоловых олигомеров и вулканизатов на их основе. В качестве полиолов применяли полиоксипропилентриолы с ММ в диапазоне 3000-6000, полученные по традиционной щелочной и новой ДМС-технологиям. На их основе были синтезированы уретантиоловые олигомеры, отличающиеся ММ и содержанием функциональных SH-групп. Показано, что с ростом ММ полиола, несмотря на рост ММ уретантиолового олигомера, наблюдается снижение его вязкости, что, видимо, связано со снижением доли полярных групп в молекуле.

В ряду традиционных полиолов при увеличении ММ от 3000 до 6000 увеличивается деформация при растяжении в 2 раза, но при этом прочность уменьшается также в 2 раза, модуль падает в 4 раза и значительно увеличивается остаточная деформация. При применении ДМС-полиолов также вырастает эластичность полимера ~ в 2 раза, но при этом прочность и остаточная деформация практически не меняются, а модуль снижается не более чем в 2 раза. Такое существенное различие в изменении свойств полимера несомненно связано с «ультранизкой» дефектностью ДМС-полиолов, в сравнении с традиционными полиолами.

Полученные результаты показывают, что замена в рецептурах ПУ- и гибридных материалов традиционных простых полиэфиров на ДМС-полиэфиры приводит к повышению физико-механических свойств материала, а также позволяет целенаправленно изменять потребительские свойства герметиков в широком диапазоне: от высоко-модульных до низко-модульных, расширяя области их применения.

На основании полученных результатов в компании разработан ассортимент уретантиоловых связующих марки Лапрол УТ для производства строительных герметиков, которые могут применяться для герметизации межпанельных стыков, вторичной герметизации стеклопакетов, герметизации сантехнического оборудования и т.д.

Литература

1. Хакимулин Ю.Н. Герметики на основе полисульфидных олигомеров / Хакимуллин Ю.Н., Минкин В.С., Палютин Ф.М., Дебердеев Т.Р. - М. Наука - 2007.
2. Prisacariu C. Polyurethane Elastomers. From Morphology to Mechanical Aspects / C. Prisacariu - NY: Springer Verlag - 2011 - 255 p.
3. Petrovic Z.S. Polyurethane elastomers / Petrovic Z.S., Ferguson J. // Prog. Polym. Sci. - 1991 - V. 16.- 695 - 836 p.

Двухкомпонентная акриловая композиция для склеивания блочного стекла

Н.А. Бондаренко, Н. И. Горбуля
АО «НИИ полимеров», г. Дзержинск

Акриловые клеи являются важной группой конструкционных клеев благодаря комплексу ценных характеристик: высокие прочностные показатели, длительный срок хранения, технологичность применения. Конструкционные клеи для органического стекла предназначены для получения габаритных деталей остекления на основе серийно выпускаемых органических стекол и «залечивания» дефектов в остеклении из оргстекла.

В качестве основы клеев были исследованы полимер-мономерные смеси, представляющие собой раствор полиметилметакрилата (ПММА) в метилметакрилате (ММА), полученные форполимеризацией ММА или растворением в ММА низкомолекулярного, полученного суспензионным методом ПММА (так называемый «сироп»). Сравнительная оценка свойств двух вариантов клеев показала, что клеи на основе форполимера обладают более высокими прочностными характеристиками. В то же время, раствор ПММА в ММА (сироп) предпочтительнее для достижения требуемых значений вязкости и стабильнее в процессе хранения. Кроме того, для форполимеризации требуется более сложная технологическая установка и повышенная

температура. Стабильность при хранении форполимера определяет не только температура и доступ кислорода, но и остаточное количество инициатора после форполимеризации.

Были исследованы два способа отверждения клеевых композиций: при температуре окружающей среды с применением окислительно-восстановительной системы (ОВС) и под действием видимого света (облучения люминесцентной лампы Philips TL 20W/52 G13SLV/25) в присутствии фотоинициаторов.

В качестве иницирующих систем были испытаны несколько вариантов ОВС, состоящих из (гидро)перекисных соединений, например, гидроперекись кумола (ГПК), ди(4-трет-бутилциклогексил)-пероксидкарбонат (Perkadox 16), аминов, например, диметил-п-толуидина (ДМПТ) и ускорителей, например, о-бензосульфимида (сахарина), производных тиомочевины, например, тетраметилтиомочевины (ТМТМ). Оптимальным вариантом выбрана система ГПК-ТМТМ, применяемая, в частности, при получении некоторых типов органических стекол авиационного назначения [1].

Основным преимуществом данной системы является наименьшая степень пожелтения клеевого шва при воздействии УФ-излучения, что является необходимым требованием для деталей авиационного остекления.

Для улучшения физико-механических свойств в клеевые композиции на полимер-мономерной основе вводили сшивающие агенты, например, диметакрилатэтиленгликоля (ДМЭГ), который обеспечивает формирование сетки на ранних стадиях сополимеризации, что положительно влияет на прочностные свойства клеевых композиций. Кроме того, для увеличения адгезионной прочности клеевых композиций и в качестве активатора ОВС использовали метакриловую кислоту.

Были опробованы технологические приемы склеивания листов авиационного оргстекла марки СО-120СМ (толщиной от 10 до 24 мм). При склеивании органического стекла встык в течение 48 часов прочность при разрыве клеевого шва достигала значений 50-60 МПа. При склеивании оргстекла блоком прочность сдвига при сжатии достигала значений 45 МПа.

С целью быстрого «залечивания» дефектов в оргстекле (в течение 2-3 ч) были опробованы конструкционный клей с ОВС (ГПК+ТМТМ) и фотоотверждаемый клей с использованием в качестве фотоинициаторов фосфиноксидов (ТРО, I-819) и их комбинацию с α -гидрокси-

кетонами. По оптическим свойствам фотоотверждаемые клеевые композиции не уступают клеям с ОВС и соответствуют требованиям, предъявляемым к акриловым листам авиационного назначения. Прочность при разрыве клеевых соединений с ОВС составляет 45-50 МПа, фотоотверждаемых - 41-52 МПа.

Таким образом, показана возможность разработки акриловых полимеризационноспособных клеев на основе полимер-мономерных композиций, содержащих окислительно-восстановительную систему, для получения габаритных деталей остекления, и фотоотверждаемых клеев для «залечивания» дефектов в остеклении.

Литература

1. Пат. 2254343 РФ, 2005 г. Состав для получения органического стекла / Горелов Ю.П., Шалагинова И.А., Гузеев В.В. и др.: опубл. 20.06.2005. Б.И. 17.

Полиуретаны как адгезивы для антифрикционных литевых полимерных покрытий

Г.И. Горяйнов, В.И. Пшеницын, О.Н. Саракуз (ggcomposit@mail.ru)
Государственный университет морского и речного флота
им. С.О. Макарова, г. Санкт-Петербург,
ООО «ТПМ», г. Санкт-Петербург

Одним из важнейших требований, которым должны удовлетворять антифрикционные покрытия, наряду с минимальными значениями коэффициента трения, является хорошая адгезия к материалам узлов трения, исключающая отслоение покрытия в процессе длительной эксплуатации оборудования.

Уже длительное время как за рубежом, так у нас в стране в качестве материалов для станины станков используются композиционные материалы типа «Granitan S 103», «Синтегран» и др. Эти материалы, состоящие из полимерного связующего на основе эпоксидных смол, минерального заполнителя различных фракций (от 60 мкм до 0.6-20 мм), пластификаторов и ряда других компонентов обладают отличными демпфирующими свойствами и виброустойчивостью, обеспечивая тем самым исключительное качество и точность обработки поверхности изготавливаемых на станке деталей [1].

В качестве литевых антифрикционных материалов предлагаются различные составы [2], модифицированные твердыми и жидкими

смазками, микропорошком фторопласта и прочими добавками. Однако эти материалы обладают относительно невысокой адгезией к «Синтеграну», приводящей к их отслоению от подложки в процессе работы.

Известны синтетические клеи-адгезивы, такие как эпоксидные, фенилформальдегидные, полиамидные, полиуретановые и др., используемые для соединения самых различных материалов - металлов, пластмасс, древесины и т.п. При этом прочность склеивания обусловлена слабыми межмолекулярными физическими взаимодействиями склеиваемых поверхностей.

Появление в дополнении к физическим химическим связей увеличило бы адгезивные свойства. В связи с этим применение полиуретанов в качестве адгезива обеспечило бы реализацию прочных химических связей между клеевой прослойкой, полимерным покрытием и подложкой («Синтеграном») и тем самым значительно увеличило бы адгезию склеиваемых материалов. Безусловно, и сам полиуретановый материал, используемый в качестве адгезива, должен обладать достаточно высокой собственной когезионной прочностью, сопоставимой с этими показателями приклеиваемых материалов. В этом отношении наиболее подходящими свойствами обладают полиуретановые эластомеры на основе простых и сложных полиэфиров с ММ 2000-3000 Да, 2,4-толуиленизоцианата и 4,4'-метилена-бис-орто-хлорамина в качестве отвердителя [3]. Здесь NCO - группы полиуретанового адгезива реагируют с OH - группами эпоксидсодержащей подложки, связывая уретановыми группами адгезионный слой с поверхностями покрытия и подложки единой пространственной химической сеткой. Именно поэтому они были использованы нами в адгезивах.

Проведенные эксперименты по применению полиуретанов в качестве адгезива для крепления литевых эпоксидсодержащих антифрикционных покрытий к эпоксидно-минеральной основе типа «Синтегран» показали, что адгезионные показатели увеличиваются в среднем в 5 раз.

Литература

1. Барт В.Е., Санина Г.С., Шевчук С.А. Опыт применения Синтеграна в машиностроении // Станки и инструменты - 1993 - №1, С 15-17.
2. Буй Дык Мань, Разработка композиционных материалов на основе эпоксиполиуретановых олигомеров с улучшенными эксплуатационными свойствами. Диссертация, РХТУ им. Д.И. Менделеева, М. 2014 г.
3. Саундерс Дж. К., Фриш К.К. «Химия полиуретанов», Изд. «Химия» - 1968 г, С. 364-365, 348.

Синтез суспензионного полиметилметакрилата в присутствии полимерных поверхностно-активных веществ

*Грицкова И.А.¹, Левачев С.М.², Ключин Е.С.³, Гнездилова Н.С.¹,
Сацкевич О.А.¹ (o.a.satskevich@yandex.ru)*

¹*МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), г. Москва*

²*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова*

³*АО «НИИ полимеров», г. Дзержинск*

Работа посвящена поиску условий для получения суспензионного полиметилметакрилата с молекулярной массой от 100000 до 200000 г/моль, который может быть использован в качестве связующего, и изучению влияния степени дисперсности исходной эмульсии и образующихся полимерных частиц на ММ полимера.

В качестве стабилизаторов были использованы полимерные ПАВ - сополимер винилпирролидона и винилацетата (PVP-VA), поливиниловый спирт (ПВС) и их смеси с кремний-органическим ПАВ α,ω -бис[3-метилсилокси]полидиметилметил(10-карбокситецил)силоксан (U-851).

В работе изучены коллоидно-химические свойства ПАВ. Показано, что все они снижают поверхностное натяжение до низких значений (18,5 - 7,5 мДж/м²) и характеризуются высокой поверхностной активностью на границе мономер/водный раствор ПАВ.

Проведена суспензионная полимеризация в присутствии разных концентраций PVP-VA, ПВС и их смесей с U-851, измерены размеры частиц полимерных суспензий и определена ММ полимера, полученного в частицах разного диаметра.

Установлено, что присутствие высокодисперсной фракции частиц даже в небольшом количестве приводит к увеличению средней ММ полимера из-за образования высокомолекулярного полимера в частицах малого размера.

Наименьшее содержание высокодисперсной фракции частиц наблюдалось при использовании PVP-VA в качестве стабилизатора.

Работа поддержана грантом № АААА-А16-116030250108-3.

Исследование возможности применения сополимеров на основе бутилметакрилата и N-фенилмалеинимида для создания адгезивных композиций

**В.А.Данилов¹ (dva1976@yandex.ru), О.А.Коляшин¹,
А.В.Сорокин¹, Н.Е.Темникова²**

¹*Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова,
г. Чебоксары*

²*Казанский национальный исследовательский технологический
университет*

В настоящее время актуальным направлением в химии и технологии полимеров является синтез новых и модификация крупнотоннажных полимеров. Одними из таких высокомолекулярных соединений являются полимеры и сополимеры бутилметакрилата (БМА), которые применяют для синтеза сополимеров при получении клеев, полимерных смесей, покрытий в электротехнике, электронике и материаловедении. Представляет интерес синтез и исследование свойств сополимеров БМА и малеинимидов, т.к. известно, что сшитые и термостойкие полимеры получают на основе моно- и бис-малеинимидов [1].

Основным методом получения полимеров на основе метакрилатов является их радикальная полимеризация и сополимеризация. В работе [2] была изучена сополимеризация метилметакрилата в массе с различными малеинимидами. Исследование влияния малеинимидов на физико-механические и термические свойства метакриловых композиций, используемых для склейки различных материалов, показало, что введение малеинимидов значительно повышает прочность клеевых соединений при действии высоких температур [3]. Представляет интерес исследование возможности применения сополимеров на основе бутилметакрилата и N-фенилмалеинимида (N-ФМИ) для создания адгезивных композиций.

N-ФМИ получали согласно методикам, приведенным в работе [4]. Сополимеризацию БМА и N-ФМИ проводили в среде бутилацетата при различном соотношении мономеров. В качестве инициатора применяли ДАК. Синтез проводили при температуре 80⁰С. Содержание N-ФМИ варьировали от 0,5 до 5 масс.%. Об образовании полимера судили по изменению показателя преломления, ИК-спектроскопии, а также выходу сополимера. Были рассчитаны константы сополимеризации. Установлено, что преимущественно протекает блочная сопо-

лимеризация. Исследования адгезии к различным подложкам (сталь, алюминий, стекло) показало, что наилучшими свойствами обладает композиция, имеющая 3 масс.% N-ФМИ по составу.

Литература

1. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы / Ю.А.Михайлин. - СПб.: Профессия - 2006 - С. 528-623.
2. Данилов В.А. Влияние N-(n-алкилоксикарбонил)фенилмалеимидов на образование и свойства полиметилметакрилата / Данилов В.А., Кольцов Н.И., Колямшин О.А. // Бутлеровские сообщения - 2010 - Т. 21. - № 7, С. 58-63.
3. Гончарова О.С. Адгезионные и термические свойства акриловых анаэробных клеев, модифицированных малеимидами / Гончарова О.С., Аронович Д.А., Хамидулова З.С., Ширшин К.В. // Ж. прикл. химии - 2013 - Т. 86. - № 9, С. 1456-1462.
4. Данилов В.А. Особенности синтеза и свойства некоторых малеинимидов / Данилов В.А., Колямшин О.А., Кольцов Н.И. // Бутлеровские сообщения - 2012 - Т.32. - №12, С. 26-30.

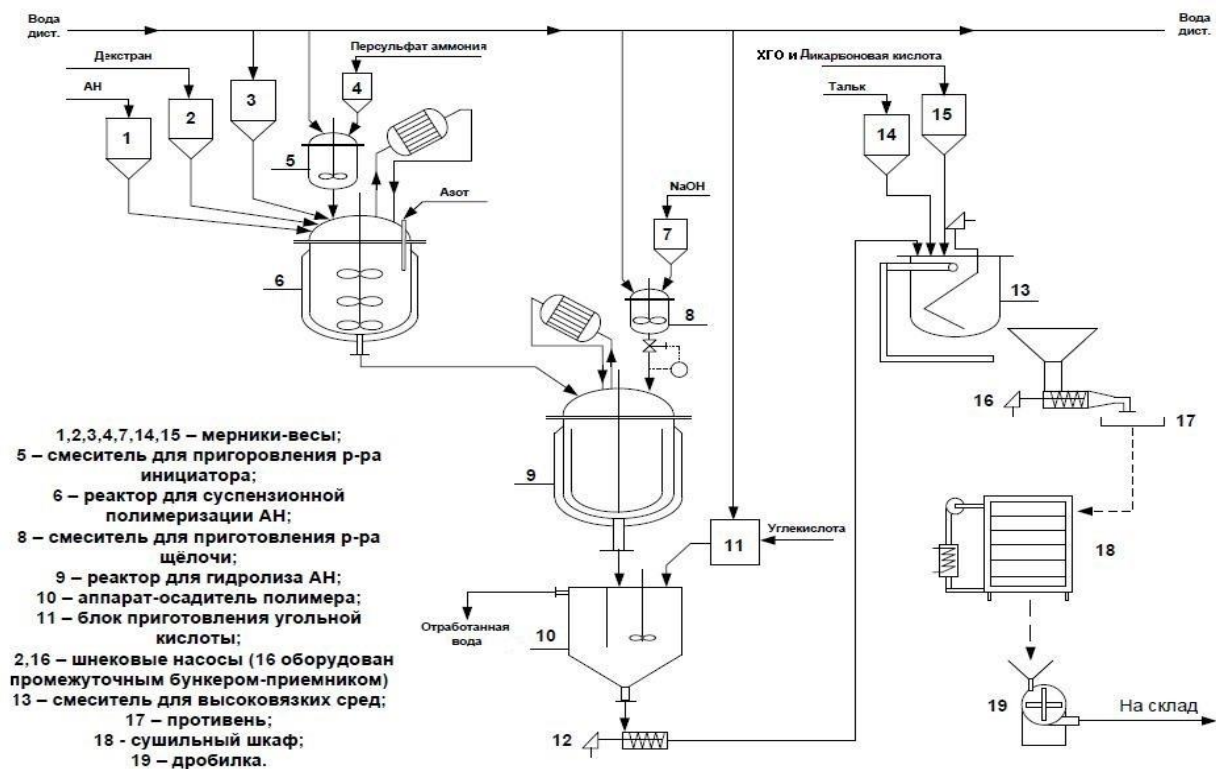
Безотходная технологическая схема производства вспенивающихся полиакрилимидобразующих композиционных материалов

И. А. Деревнин (*shroom2207@yandex.ru*), ***А.С.Тупиков, Т.С.Серегина,***
В. В. Мендруль, Е. В. Ивановская, В. А. Дятлов, А. Л. Лусс
Российский химико-технологический университет
им. Д.И. Менделеева, г. Москва

Полиакрилимидные пены остаются одним из самых востребованных материалов в аэрокосмической промышленности, а также в других высокотехнологичных областях, в которых от изделий требуется сочетание легкости и прочности. Основой полиакрилимидных пеноматериалов является терморектопласт, который можно получить методом двухстадийного синтеза. На первой стадии осаждением сополимера акрилонитрила с акриловой кислотой из щелочного водного раствора в кислый и введением всех необходимых добавок получают пенообразующую композицию, которую затем вспенивают при термолизе в ограниченном объеме. Изучение химических и физических процессов происходящих на этой стадии, а также разработка безотходной технологической схемы производства является весьма актуальной задачей.

На первом этапе исследования было обнаружено, что увеличение содержания остаточной влаги больше 7% вызывает образование неконтролируемых крупных пор, фиксации пены при этом не наблюдается. Было изучено влияние различных химических газообразователей (ХГО), сшивающих агентов и пластификаторов на процесс пенообразования при термолизе. Обнаружили, что использование классических ХГО не позволяет получать фиксированную пену с мелкими порами. Положительный результат был получен только при совместном использовании газообразователя и сшивающего агента (дикарбоновые кислоты). Оказалось, что возрастание температуры декарбонирования двухосновной кислоты приводит к уменьшению кратности пены и затруднению пенообразования. Выяснили, что во всех изученных случаях введение любых пластификаторов, кроме воды, негативно влияет на пенообразование.

На основании полученных данных была разработана следующая технологическая схема производства терморезактивного композиционного пеноматериала.



Технологический процесс производства вспенивающейся полимерной композиции состоит из следующих основных технологических стадий: полимеризация акрилонитрила, частичный гидролиз ПАН, осаждение обводненного полимера, добавление вспенивающих и сшивающих агентов, сушка, измельчение.

Производство не требует органических растворителей. Замкнутый технологический цикл предусматривает многократное использование воды, которая является растворителем, теплоносителем и непрерывной фазой. Единственным отходом является водный раствор декстрана, Na_2CO_3 , NaHCO_3 , NH_4HCO_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, который можно использовать в качестве удобрения в растениеводстве.

Литература

1. Дятлов В.А., Тимошенко Н.В., Коледенков А.А. и др. Влияние строения основной цепи акрилимидообразующих сополимеров на предельную степень их термической имидизации // Высокомолек. соед. Б. - 2013 - Т. 55, № 5. С. 562-567.
2. Гребенева Т.А., Дятлов В.А., Прудсков Б.М. и др. Особенности термолиза сополимеров акрилонитрила с метакриловой кислотой // Пластич. массы - 2011 - № 7, С. 16-20.
3. Гребенева Т.А., Дятлов В.А., Прудсков Б.М. и др. Термическая имидизация акриловых сополимеров, содержащих нитрильные, кислотные и амидные звенья // Пластич. массы - 2011 - № 12, С. 19-22.

Влияние пластификаторов на адгезионные свойства склеивающих ПВБ пленок

М.М. Егоров, О.А. Сивова, М.К. Тимин, В.С. Смирнов (niir@nicp.ru)
АО «НИИ полимеров», г. Дзержинск

Поливинилбутиральные (ПВБ) пленки находят широкое применение в качестве промежуточного склеивающего материала в производстве триплексов, использующихся для остекления автомобильного и авиационного транспорта. Такие пленки должны обладать высокими оптическими характеристиками, а также достаточной прочностью, эластичностью и адгезией, чтобы поглощать энергию удара и одновременно удерживать разбитые стеклянные листы на своей поверхности.

Одним из важных показателей склеивающей пленки является её адгезия к поверхности стекла. Адгезия пленок к поверхности стекла обусловлена тем, что пленкообразующие вещества имеют в своем составе такие функциональные группы, как OH , Cl , NH_2 , OC_2H_5 и другие, что обеспечивает возможность закрепления пленок за счет образующихся химических связей [1]. В частности, благодаря наличию свободных гидроксильных групп, ПВБ имеет хорошие адгезионные свойства в составе триплексов из силикатного стекла.

Образующаяся пленка связана с поверхностью субстрата адгезионным взаимодействием и поэтому оказывается растянутой или сжатой по сравнению с её равновесным состоянием. В результате в пленке создаются внутренние напряжения. Внутренние напряжения пленок могут достигать относительно больших значений [2].

Молекулярному взаимодействию, согласно адсорбционной теории адгезии, предшествует образование контакта между молекулами адгезива и подложки. В числе других факторов, введение пластификаторов облегчает протекание первой стадии процесса и способствует достижению более полного контакта [3].

В работе рассмотрено влияние эфиров адипиновой и себаценовой кислот на прочность адгезии ПВБ пленки к силикатному стеклу. Для изготовления экспериментальных образцов использовали ПВБ, соответствующий требованиям ГОСТ 9439-85; пластификаторы - ДБС и ДОА по ГОСТ 8728-88; в качестве антиоксиданта применяли Агидол-110 (ТУ 2492-447-05742686-2006). Порошкообразные ПВБ композиции изготавливали на лабораторном турбосмесителе. Образцы поливинилбутиральных пленок получали методом прессования, а из полученных пленок в автоклаве изготавливались образцы триплексов. В результате показано, что в сопоставимых условиях адгезия увеличивается с ростом содержания пластификатора.

Литература

1. Суйковская Н.В. Химические методы получения тонких прозрачных пленок; Л.: Химия - 1971 г., 200 с.
2. Зимон А.Д. Адгезия пленок и покрытий. М.: Химия - 1977 - 352 с.
3. Басин В.Е. Адгезионная прочность. М.: Химия - 1981 - 208 с.

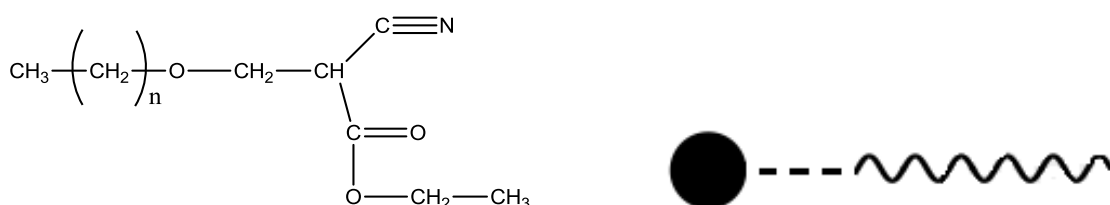
Аддукты жирных спиртов по двойной связи этил-2-цианакрилата-временно поверхностно-активные цианакрилатные мономеры и полимеросомы на их основе

***Е.В. Ивановская (kivanovskaia27@gmail.com), Т.С. Серегина,
В.В. Мендруль, В.Г. Харитонова, И.А. Деревнин, В.А. Дятлов
Российский химико-технологический университет
им. Д.И. Менделеева, г. Москва***

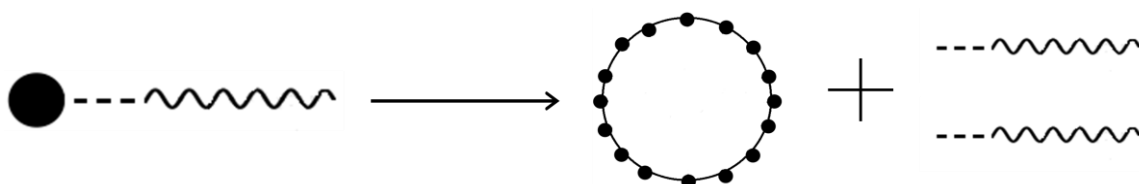
Эфиры 2-цианакриловой кислоты широко используются в составе «мгновенных» клеевых композиций медицинского назначения. Другой

важной и весьма перспективной областью их применения является получение нанокорпускулярных носителей лекарственных средств. Синтез носителей малого диаметра для доставки лекарств внутрь клеточных органелл требует использования поверхностно-активных мономеров, способных к самоорганизации в водных средах.

Традиционные способы получения 2-цианакриловых мономеров по реакции Кновенагеля не позволяют синтезировать высококипящие мономеры с длинноцепочечными радикалами в сложноэфирных группах. Использование альтернативных методов с промежуточной защитой двойной связи весьма затруднительно и не привело к успеху [1]. Наилучшие результаты получены при использовании в качестве поли-2-цианакрилатобразующих мономеров аддуктов длинноцепочечных жирных спиртов по двойной связи 2-цианакрилатов [2].



Уникальность метода состоит в оригинальности подхода с использованием временных поверхностно-активных мономеров, способных образовывать поли-2-цианакрилатную стенку нисомы после формирования мицеллы в водной дисперсионной среде в соответствии со схемой.



Уникальность мономеров заключается в том, что в отличие от большинства продуктов присоединения нуклеофилов по двойной связи алкил-2-цианакрилатов, аддукты с первичными спиртами способны расщепляться в водных средах. Фактически реакция присоединений первичных спиртов к эфирам цианакрилатов обратима даже в неводных средах, хотя известно, что присоединение аминов и тиолов приводит к образованию устойчивых соединений не способных к дальнейшим превращениям. В работе синтезирован целый ряд аддуктов с первичными спиртами различной длины, а также изучено взаимодействие активированной двойной связи с вторичными и третичными спиртами.

Полученные аддукты, используемые для инкапсулирования для нерастворимого в воде противоракового препарата протеонамида, изучены методами ^1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопии, изучено химическое строение полученных аддуктов и исходных смесей для синтеза полимеросом. Размер частиц с инкапсулированным протеонамидом изучали методом динамического светорассеяния (DLS). В работе использовали два способа инкапсулирования протеонамида. Первый синтез предусматривает использование раствора протеонамида в аддукте этил-2-цианакрилата с додециловым спиртом с последующим формированием протеонамидсодержащих полимеросом в водной среде (способ А). Во втором случае использовали раствор протеонамида в этаноле (способ Б) (рис.1 и рис. 2)

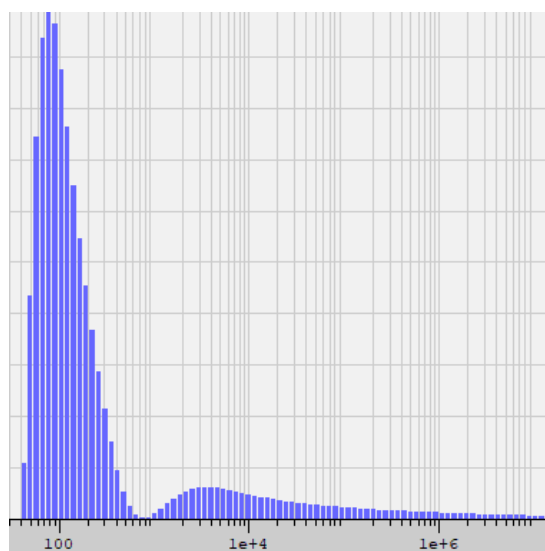


Рис. 1

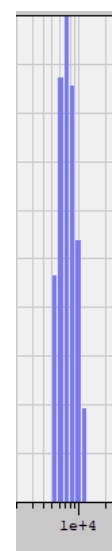


Рис. 2

В первом случае образуется смесь протеонамидсодержащих нисом со средним диаметром 124 нм и примеси полицианакрилатных пористых наночастиц диаметром 1-10 мкм. Во втором случае образуются пористые цианакрилатные частицы, наполненные протеонамидом диаметром 7 мкм и узким распределением по размерам.

Литература

1. Гололобов Ю.Г., Грубер В. 2-цианакрилаты: синтез, свойства и применение // Успехи химии - 1997 - Т. 66. С. 1054.
2. А. с. СССР №1512977 Способ получения полицианакрилатных микрочастиц / Гололобов Ю.Г., Дятлов В.А., Полякова А.М., и др., 1988. Б.И. 37.1989.

Модификация цианакрилатного клея для склеивания различных субстратов

*Кленович О.Н., Аронович Д.А., Хамидулова З.С., Горбуля Н.И.,
Балашов С.В. (niir@nicpr.ru)
АО «НИИ полимеров», г. Дзержинск*

Цианакрилатные клеи (ЦК) нашли широкое применение в приборостроении, радиотехнике, электронике и других областях техники для быстрой фиксации и склеивания изделий благодаря высокой скорости отверждения и адгезии к различным субстратам. В НИИ полимеров разработки в области синтеза цианакрилатных мономеров и клеевых композиций на их основе проводились с 1960-х годов под руководством д.х.н. Этлиса В.С. Опытным производством института в настоящее время выпускается более 10 марок ЦК на основе этил- и этоксиэтилцианакрилата.

Склеивание с помощью ЦК алюминиевых деталей имеет свои особенности, связанные с наличием оксидного слоя и металлургическими микропримесями в самом металле, которые трудно удаляются при шлифовке.

С целью повышения прочности ЦК при склеивании алюминиевых субстратов нами проведены исследования по модификации клея на основе этилцианакрилата (ЭЦА) небольшими концентрациями различных бифункциональных соединений, таких как триэтиленгликоль диметакрилат (ТГМ-3), гександиол диакрилат (ГДА), аллилциансорбинат (АЦС), а также этоксиэтилцианакрилат (ЭЭЦА). Методом ДСК было показано, что при введении ТГМ-3 и ГДА, происходит снижение температуры стеклования отвержденного полимера, которое, по-видимому, объясняется пластификацией полимера введенными соединениями, не сополимеризующимися в условиях отверждения клея по анионному механизму при комнатной температуре. Введение ЭЭЦА в количествах 10-15% масс. приводит к повышению прочности при отрыве, особенно после воздействия температуры плюс 80°C, но не оказывает влияние на прочность при сдвиге, что связано, с одной стороны, с внутренней пластификацией и, с другой, наличием отслаивающихся нагрузок при испытаниях нахлесточных соединений.

Модификация ЭЦА малыми добавками АЦС (0,2-1% масс.) приводит к заметному повышению прочности при отрыве после выдержки при температуре минус 60°C. Одновременно, введение

АЦС способствует повышению жизнеспособности ЦК, которое было подтверждено термокалориметрическим методом при 60°C путем определения индукционных периодов до начала полимеризации и максимальной скорости полимеризации ЭЦА в присутствии 0,5% мас. радикального инициатора – циклогексилпероксидикарбоната.

Таблица. Влияние аллилциансорбината на радикальную полимеризацию этилцианакрилата

Содержание АЦС, % мас.	Индукционный период (до начала гель-эффекта), мин	Максимальная скорость полимеризации, $W \cdot 10^2$, %/с
0	25	1,9
0,2	90	1,1
0,5	130	0,7
1,0	> 180	0,4

Снижение скорости радикальной полимеризации объясняется наличием в АЦС сопряженной двойной связи, к которой в 1,4-положение может присоединяться радикальная частица цианакрилата с образованием более стабильного аллильного макрорадикала:



В реальных условиях нестабильность ЦК может быть обусловлена как чувствительностью к иницирующим анионную полимеризацию примесям, так и примесям, способных инициировать радикальную полимеризацию. Проверка влияния добавки АЦС на жизнеспособность ЦК по ускоренной методике при 70°C до отверждения показала, что жизнеспособность увеличивается с 52 суток для исходного клея до 86 суток с добавкой 0,2% АЦС.

Для практических целей было установлено влияние способов подготовки поверхности алюминиевых образцов перед склеиванием, времени открытой выдержки после нанесения клея и прочностные характеристики при склеивании алюминия, в том числе, при термическом старении и склеивании с другими субстратами. Проведенные санитарно-гигиенические испытания показали, что концентрации

компонентов, выделяющихся в газовую фазу (ацетон, акрилонитрил, этилцианацетат и этилцианакрилат) уже в момент нанесения при 40°С ниже ПДК, а при последующей выдержке в течение 1 и 3 суток при этой температуре концентрации существенно снижаются и становятся ниже предела обнаружения. Аналогично, при выдержке клеевых соединений при 80°С концентрация всех компонентов газовой фазы существенно ниже значений ПДК.

Литература

1. Аронович Д.А., Кленович О.Н., Хамидулова З.С., Балашов С.В., Гараева Г.Р., Вялов А.И. Исследование свойств цианакрилатного клея при склеивании алюминия и других субстратов // Клеи, герметики, технологии - 2019 - № 4, С. 2-8.

Регулирование теплостойкости клеев чувствительных к давлению на основе акриловых сополимеров

Е.С. Ключин, А.А. Холодова (klyuzhin@nicpr.ru)
АО «НИИ полимеров», г. Дзержинск

Клеи с постоянной липкостью на основе акриловых сополимеров являются удобным крепежным средством и применяются как в быту, так и в промышленном производстве. При создании и эксплуатации авиационной и ракетно-космической техники клеи для фиксации регистрирующих датчиков, небольших приборов и устройств, защитных пленок на металлических корпусах летательных аппаратов должны обеспечивать определенную прочность связи не только при нормальных условиях, но и при температурах 150-250°С, т.е. обладать определенной теплостойкостью [1].

Цель настоящей работы состояла в исследовании возможности повышения теплостойкости акрилового клея Акрилат 85КТ за счет введения модифицирующих добавок различного химического состава на стадии его синтеза или после его завершения.

Изучено влияние хлорированной смолы ПСХ-ЛН, фторированного каучука СКФ-26, эпоксидных смол ЭД-16 и ЭД-20 и мочевиноформальдегидной смолы К-411-02КВ на прочность при отрыве клея Акрилат-85КТ. Повышение теплостойкости клея при 150°С наблюдается в наибольшей степени в присутствии хлорированной смолы ПСХ-ЛН. Ее введение приводит к повышению прочности при отрыве

в несколько раз. При 250°C наибольшее влияние оказывает добавка фторированного каучука.

На стадии синтеза сополимера вводили глицидилметакрилат (ГМА). Повышение прочности клеевых соединений в этом случае происходит как при 150°C, так и при 250°C. В то же время, при комнатной температуре прочность при отрыве, практически, не изменяется по сравнению с немодифицированным клеем.

Сравнение двух способов введения эпоксидных групп непосредственно в полимерную цепь или механическим смешением акрилового клея с неотвержденной смолой показало большую эффективность композиционного способа.

Перспективным классом соединений, повышающих теплостойкость клея, являются кремнийорганические соединения [2]. В работе испытаны олигомер дивинилциклоксилана с тетраметилдисилилбензолом (КО-1), содержащий две винильные связи, 1-винил-1,3,5,7-тетраметил-3,5,7-трифенилциклотетрасилоксан (КО-2) и низкомолекулярные соединения, из которых синтезирован олигомер (КО-1): дивинилциклотетрасилоксан (КО-3) и тетраметилдисилилбензол (КО-4).

При механическом смешении максимальная прочность при отрыве 300 гс/см² при 150°C достигается в присутствии олигомера КО-1 и мономеров КО-2 и КО-3, а при 250°C – 170 гс/см² только с олигомером КО-1.

При полимеризационном способе введения олигомер КО-1 показал меньшую эффективность, по сравнению с монофункциональным соединением КО-2.

Таким образом, показана возможность влияния на прочностные свойства промышленно выпускаемого клея Акрилат 85КТ при температуре до 250°C введением различных модифицирующих добавок как путем механического смешения, так и на стадии синтеза полимера.

Литература

1. US7544407B1 (publ. 2009) Pressure sensitive adhesive suitable for aircraft exterior applications / Diane C. Rawlings, et al.
2. Adrian K.A. Acrylic-Silicone Pressure-Sensitive Adhesives / Adrian K.A., Zbigniew C. // Organic and Medicinal Chem - 2017 - 4(5): 555648

Исследование фракционного состава технического углерода N339 и его влияния на свойства резиновых смесей и резин

Л.А. Ковалева, М.А. Тарасов, Н.А. Чернобровкин

(NiAChernobrovkin@rosatom.ru)

АО «ЦПТИ», г. Москва

«МИРЭА – Российский технологический университет», г. Москва

В рамках работы был исследован гранулометрический (фракционный) и элементный состав технического углерода (на примере марки N339), выпускаемого различными отечественными и зарубежными производителями, а также действие смачивающих агентов для технического углерода, увеличивающих взаимодействие «каучук-наполнитель». Полученные результаты были проанализированы с точки зрения влияния мелкой фракции в составе наполнителя на свойства резиновых смесей и резин, а также целесообразности использования исследованных смачивающих агентов для улучшения указанных свойств композиционных материалов.

В настоящее время технический углерод является одним из важнейших усиливающих наполнителей для каучуков. Однако различие в технологических параметрах процесса его производства и используемом углеводородном сырье не обеспечивают постоянство гранулометрического состава готового продукта, который оказывает решающее влияние на характеристики конечного изделия из эластомерного материала. Поэтому исследование фракционного состава наполнителей и его влияния на свойства резиновых смесей и резин, а также поиск путей нивелирования различий в свойствах технического углерода разных партий и разных изготовителей является весьма актуальной задачей.

Предпринятая в работе попытка использования аспирационной пыли, уловленной циклонными пылеуловителями на заводах по производству технического углерода, в качестве наполнителя резиновых смесей, имеющая, кроме всего прочего, экологический подтекст, а также изготовление и исследование смачивающих агентов с целью интенсификации взаимодействия эластомера с поверхностью наполнителя, также является довольно интересной и обладает определенной научной новизной.

Целью данной работы является определение влияния содержания мелкой фракции в наполнителе на свойства резиновых смесей и

резин, а также возможности использования аспирационных отходов производства технического углерода в качестве активного наполнителя композиционных материалов в присутствии смачивающего агента.

Для достижения поставленной цели для образцов технического углерода марки N339 четырех заводов изготовителей и аспирационной пыли этого наполнителя был определен гранулометрический (на приборе ANALYSETTE 22 NanoTec plus) и элементный (на сканирующем электронном микроскопе Hitachi TM 3000) состав, определены свойства наполненных ими резиновых смесей и резин.

Опираясь на полученные в ходе работы данные, можно сказать, что образцы углерода разных партий одного производителя различаются между собой. В частности, от партии к партии увеличивается содержание мелкой фракции размером менее 0,3 мкм. Наличие столь мелких частиц негативно сказывается на физико-механических показателях резин: можно проследить тенденцию снижения напряжений при заданных удлинениях, прочности резин при растяжении, увеличения их относительного остаточного удлинения. Однако истираемость резин значительно снижается.

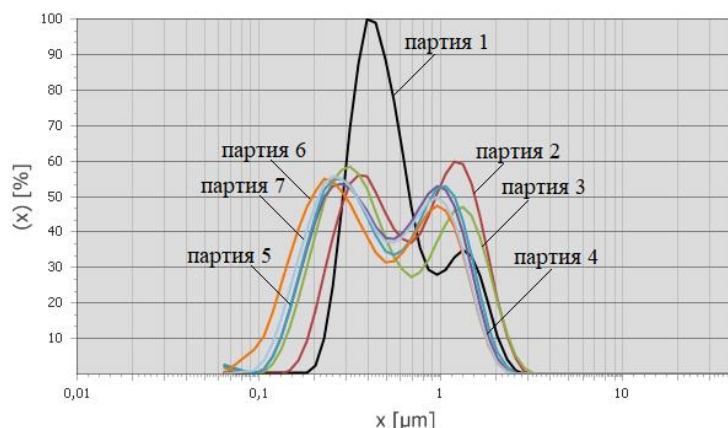


Рис. 1 – Кривые распределения частиц по размерам в исходных образцах N339 из разных партий одного производителя

Результаты исследований наполнителя, полученного разными производителями, показали, что технический углерод марки N339 отечественных производителей слабо различается по фракционному и элементному составу, а также практически отсутствуют различия в вулканизационных свойствах резиновых смесей и физико-механических свойствах резин. Технический углерод той же марки зарубежного производства, имеющий минимальное количество пыли из всех

рассмотренных образцов, обеспечивает более высокие характеристики резиновых смесей и резин.

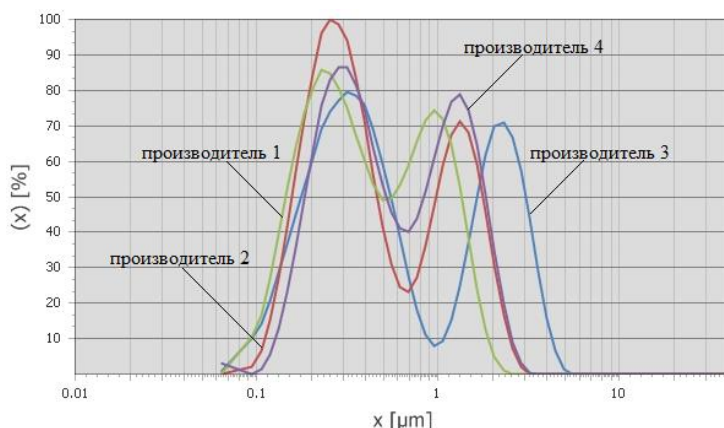


Рис. 2 – Кривые распределения частиц по размерам в исходных образцах N339 разных производителей

В рамках работы в качестве одного из путей утилизации аспирационной пыли предложено ее использование в качестве наполнителя резиновых смесей и резин.

Однако из-за высокой дисперсности аспирационной пыли можно предположить, что она будет весьма проблематично вводиться в резиновую смесь и диспергироваться в ней. Решением данной проблемы может стать модификация исходной пыли с помощью смачивающего агента, в качестве которого выступила комбинация исходной пыли и тетраэтоксисилана в соотношении 1:1.

Опираясь на полученные данные, можно сказать, что использование аспирационной пыли, модифицированной смачивающим агентом, в качестве наполнителя резиновых смесей и резин привело к получению удовлетворительных результатов: физико-механические и эксплуатационные характеристики наполненных ею резин соизмеримы с показателями, полученными при использовании в качестве наполнителя технического углерода.

Таким образом, введение агентов, увеличивающих смачиваемость поверхности наполнителя каучуком, является одним из способов модификации готового продукта, позволяющим направленно влиять на свойства наполненных резин, а разработка модификаторов такого действия - перспективным направлением для дальнейших исследований. Вместе с этим, использование аспирационной пыли позволяет решить ряд экологических проблем, связанных с утилизацией отходов производства.

В результате выполнения данной научно-исследовательской работы можно утверждать, что фракционный и элементный состав наполнителя оказывает значительное влияние на ключевые показатели резиновых смесей и резин. Наличие значительного количества мелкой фракции в техническом углероде оказывает негативное влияние на эти показатели, и необходимо тщательно контролировать этот показатель и стремиться к его снижению.

Стоит отметить необходимость разработки и изучения новых типов смачивающих агентов, которые способны повысить качество готовой продукции, продлить срок службы изделий и гарантировать их безаварийную эксплуатацию в течение всего срока службы.

Литература

1. Гюльмисарян Т.Г. Технический углерод: морфология, свойства, производство / Гюльмисарян Т.Г., Капустин В.М., Левенберг И.П. - Москва: Каучук и Резина - 2017 - 586с.
2. Литвинов М.Б. Укroщение лигнина / М.Б. Литвинов // Химия и жизнь XXI век - 2006 - № 2, С. 18-21.
3. Лимпер А. Производство резиновых смесей / Андреа Лимпер; пер. с англ. под ред. Смирнова Б. Л. - Санкт-Петербург: Профессия - 2013 - 263 с.
4. Корнев А.Е. Технология эластомерных материалов: учеб. для студентов вузов/ А.Е. Корнев, А.М. Буканов, О.Н. Шевердяев. - М.: НППА «Истек» - 2009 - 504 с.
5. Зуев В.П. Производство сажи / В.П. Зуев, В.В. Михайлов. - Москва: "Химия" - 1965 - 331с.

Эпоксидные клеевые композиции, модифицированные карбоксилсодержащими арилоксифосфазенами

А. А. Коленченко (*alexk1595@gmail.com*), **Е. М. Чистяков,**

Н. А. Колпинская

Российский химико-технологический университет

имени Д.И. Менделеева, г. Москва

На сегодняшний день эпоксидные смолы широко применяются в автомобилестроении, электронике, строительстве, авиации и многих других отраслях. Популярность материалов на основе эпоксидных связующих обусловлена такими свойствами, как нетоксичность, малая усадка, износостойкость, легкость обработки, химическая стойкость, влагостойкость, технологичность.

Эпоксидные клеи отличаются устойчивостью к воздействию внешней среды, технологичностью, простотой в изготовлении, а также дешевизной.

Важнейшей характеристикой клеевой композиции является прочность клеевого шва. Одним из путей ее улучшения является структурная модификация эпоксидного связующего с помощью совместимых олигомеров, которые также могут одновременно выполнять функцию отвердителя.

Перспективными материалами в этой области являются арилоксициклотрифосфазены. Помимо улучшения физико-механических свойств, органоциклофосфазены также придают композиции термо- и огнестойкость. На их основе получены как самостоятельные эпоксидные связующие [1], так и модификаторы-отвердители [2,3]. Тем не менее, проблема совместимости промышленных марок эпоксидных смол с фосфазеновыми олигомерами остается актуальной, поэтому необходима разработка новых органофосфазеновых модификаторов.

В качестве таких модификаторов могут выступать карбоксилсодержащие арилоксициклотрифосфазены. Благодаря наличию карбоксильных групп они способны выполнять функцию, как отвердителя, так и адгезива. Ранее, на кафедре химической технологии пластических масс, уже был синтезирован ряд карбоксиарилоксициклотрифосфазенов с различным положением карбоксильной группы в бензольном кольце [4-6]. Однако, из-за сильных внутри- и межмолекулярных водородных связей они показали ограниченную совместимость с эпоксидными смолами. Для решения данной проблемы было решено понизить содержание карбоксильных групп в арилоксициклотрифосфазене с 6 до 3.

Полученное производное было апробировано в качестве модификатора-отвердителя эпоксидной смолы ЭД-20 и оценена адгезия полученной композиции к стали методом сдвига по ГОСТ 14579-69. В результате наблюдался когезионный разрыв, а прочность $\sigma_{\text{ког}}$ составила 11 МПа. Также композиция показала высшую категорию стойкости к горению по ГОСТ 28157-89. На основании проведенных тестов можно сделать вывод о перспективности использования полученного карбоксилсодержащего арилоксифосфазена в качестве отвердителя эпоксидных смол для получения композиций специального назначения.

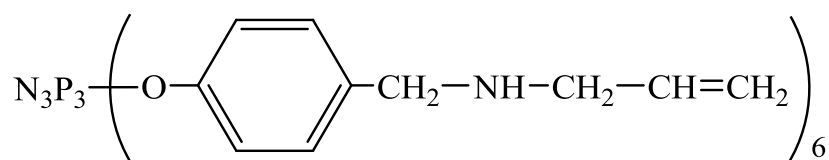
Литература

1. Чистяков Е.М. и др. Эпоксидные производные олигомерных арилоксифосфазенов // Успехи в химии и химической технологии - 2009 - Т. 23 - № 5 (98).
2. Бригаднов К.А. и др. Модификаторы эпоксидных олигомеров на основе циклических хлорфосфазенов // Успехи в химии и химической технологии - 2014 - Т. 28 - № 3 (152).
3. Терехов И. и др. Гекса-пара-аминофеноксиклотрифосфазен в качестве отвердителя-модификатора эпоксидных смол // Пластич. массы - 2014 - № 3-4. - С. 18-20.
4. Chistyakov E.M. et al. Synthesis and properties of hexakis(β -carboxyethenylphenoxy) cyclotriphosphazene // J. Molec. Struct. - 2017 - V.1148. P.1-6.
5. Панфилова Д.В. и др. Синтез карбоксильных производных циклотрифосфазена // Успехи в химии и химической технологии - 2017 - Т. 31. - № 11, С. 90-22.
6. Панфилова Д.В. и др. Синтез карбоксилциклотрифосфазенов // Успехи в химии и химической технологии - 2018 - Т.32. - № 6, С. 59-61.

Арилоксициклотрифосфазены с функциональными аминогруппами

**Н.А. Колпинская (*kelpik96@mail.ru*), А.С. Тупиков, Е.М. Чистяков
РХТУ им. Д.И. Менделеева, г. Москва**

На протяжении многих лет фосфазены и их органические производные с различными функциональными группами являются активным объектом изучения и представляют интерес для многих отраслей промышленности и медицины [1-3]. Особый интерес представляют органофосфазены, содержащие в органических радикалах аминогруппы, благодаря широкому спектру их возможного применения. Аминофосфазены являются превосходными модификаторами полимерных связующих, на основе которых получены различные материалы с комплексом ценных свойств [4,5], а также их активно используют в фармацевтической отрасли [6,7]. Благодаря этому сегодня синтез новых аминофосфазенов и изучение их влияния на модифицированные композиции является актуальной задачей. В настоящей работе был получен арилоксициклотрифосфазен, содержащий в своем составе аминогруппы и кратные связи:



Строение данного соединения было подтверждено с помощью ^{31}P и ^1H ЯМР спектроскопии. Оно было испытано в качестве отвердителя-модификатора промышленной эпоксидной смолы ЭД-20. Температура стеклования отвержденной эпоксидной смолы составила 50°C (по данным ДСК). Композиция также была испытана на стойкость к горению и, согласно ГОСТ 28157-89, относится к категории горючести ПГ по методу А. Отличная адгезия к стали, высокие относительное удлинение и прочность при разрыве эпоксидной смолы, отвержденной синтезированным соединением, делает возможным ее использование в качестве эпоксидного клея.

Литература

1. Панфилова Д.В., Фидальго Родригес Д., Коленченко А.А., Поляков В.А. Синтез карбоксильных производных циклотрифосфазена // *Успехи в химии и химической технологии* - 2017 - Т. 31, №. 11, С. 90-92.
2. Liu H., Wang X., Wu D. Novel cyclotriphosphazene-based epoxy compound and its application in halogen-free epoxy thermosetting systems: Synthesis, curing behaviors, and flame retardancy // *Polymer Degradation and Stability* - 2014 - V. 103. P. 96-112.
3. Чистяков Е.М. Эпоксидные производные олигомерных арилоксифосфазенов / Чистяков Е.М., Киреев В.В., Филатов С.Н. // *Успехи в химии и химической технологии* - 2009 - Т. 23, №. 5. - С. 75-77.
4. Chiou J.-Y., Hsieh K.-H., Huang T.-K. Fine dispersion of phosphazene-amines and silicate platelets in epoxy nanocomposites and the synergistic fire-retarding effect // *J. Polym. Res.* - 2014 - V. 21, № 6, P. 1-9.
5. Телехов И.В., Чистяков Е.М., Филатов С.Н., Киреев В.В. Гекса-пара-аминофеноксидциклотрифосфазен в качестве отвердителя-модификатора эпоксидных смол // *Полимерные материалы* - 2014 - № 3-4, С. 18-20.
6. Ю. В. Биличенко, К. А. Бригаднов, А. А. Суворова, А. В. Чучалов. Синтез аминофосфазенов на основе гексахлорциклотрифосфазена и 4,4'-метилена(2-хлоранилина) // *Успехи в химии и химической технологии* - 2015 - Т. 29, №. 10, С. 14-16.
7. Ozay H., Ozay O. Synthesis and characterization of drug microspheres containing phosphazene for biomedical applications // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* - 2014 - V. 450. - P. 99-105.
8. İbişoğlu H., Beşli S., Yuksel F., Ün İ., Kılıç A.. Investigation of nucleophilic substitution pathway for the reactions of 1,4-benzodioxan-6-amine with chlorocyclophosphazenes // *Inorganica Chimica Acta* - 2014 - V.409, Part B. - P. 216-226.

Влияние молекулярно-массовых характеристик полиольной цепи на свойства гидроизоляционных полиуретановых материалов

**С.С. Криушенко (*kriushenko@macromer.ru*),
Е.А. Антипова, Н.П. Короткова, О.А. Пинаева
*НПП «Макромер» им. В.С. Лебедева, г. Владимир***

Задача по герметизации подземных частей жилых и производственных сооружений, а также объектов, эксплуатирующихся в водной среде, является одной из наиболее ответственных и актуальных в строительной отрасли [1]. Среди многообразия современных строительных материалов существуют готовые решения по превентивной и экстренной гидроизоляции зданий. Одним из новых направлений в гидроизоляции является применение технологии инъектирования бетона. Суть ее состоит в заполнении появившихся в монолите пустот с помощью реактивных полимерных составов, нагнетаемых под давлением. В результате этой операции отпадает необходимость проведения капитальной реконструкции [2].

В качестве основы инъекционных составов широкое применение получили полиуретановые смолы благодаря их высокой реактивности, порозаполняемости, возможности варьирования адгезии, прочности и эластичности в широких пределах, что позволяет разрабатывать инъекционные составы под конкретные задачи: быструю остановку протечек, герметизацию деформационных швов, укрепление и повышение прочности сооружений. Для решения двух последних задач, как правило, применяют ПУ-эластомеры, свойства которых в значительной степени определяются характеристиками мягких блоков, образующих эластичную матрицу в сегментированной структуре ПУ-полимера.

В настоящее время осуществлена коммерциализация нового промышленного способа синтеза простых полиэфиров с использованием ДМС (double metal cyanide) катализаторов. Новый метод синтеза, в отличие от «традиционного» (с использованием щелочного катализатора), позволяет получать полиэфиры практически без потери функциональности, без ограничения по ММ. Низкая дефектность ДМС-полиолов, а также значительное увеличение диапазона их ММ открывают новые возможности в синтезе ПУ-эластомеров на их основе [3-5].

В данной работе, выполненной в НТЦ компании «Макромер», проведено исследование влияния ММ и строения полиола на свойства ПУ-эластомеров на их основе. Для проведения исследования были

синтезированы полиоксипропилендиолы и полиоксипропилентриолы с ММ в диапазоне 2000-8000 по традиционной и ДМС-технологиям, изучены их молекулярно-массовые характеристики. Показано, что при увеличении ММ ДМС-полиоксипропилендиолов и триолов в диапазоне 2000-8000 г/моль их функциональность меняется незначительно, снижается всего на ~5 %. Исследована зависимость молекулярно-массовых характеристик ПУ-олигомеров на основе ДМС-полиолов от их функциональности. Показано, что при использовании ДМС-полиэфиров повышается ММ ПУ-олигомеров, что положительно сказывается на физико-механических свойствах отвержденного материала.

При использовании традиционных полиэфиров при увеличении их ММ от 2000 до 4000 - для диолов и от 3000 до 6000 - для триолов наблюдается заметное снижение прочности на разрыв, что связано со значительным увеличением дефектности традиционных полиолов при увеличении эквивалентной массы выше 1500. При замене в рецептуре ПУ-эластомеров традиционных полиэфиров на ДМС при увеличении ММ наблюдается увеличение эластичности полимера практически без снижения прочности. При этом, как правило, наблюдается максимум на кривой зависимости прочности от ММ полиэфира. Замена традиционных полиэфиров на ДМС также положительно влияет на водостойкость ПУ-материалов.

На основе полученных результатов в компании был разработан ассортимент инъекционных полиуретановых смол, способных обеспечить высокие гидроизоляционные и прочностные характеристики в сочетании с отличными эластичными свойствами, позволяющими применять материалы в деформационных швах.

Литература

1. Лукинский О.А. Герметизация, гидроизоляция и теплоизоляция в строительстве, ремонте и реставрации зданий и сооружений: учеб. пособие / О.А. Лукинский. - М.: ИНФРА-М, 2017. - 662 с.
2. Фрессель Ф. Ремонт влажных и поврежденных солями строительных сооружений - М.: ООО «Пэйнт-Медиа», 2006. - 320 с.
3. Антипова Е.А. Продукты и технологии НПП «Макромер» для экологичных ЛКМ и реализация программы импортозамещения / Антипова Е.А., Короткова Н.П., Листвина А.А., Шабалина М.С // Лакокрасочная промышленность - 2015 - № 10-11, С. 22-29.
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. // Клеи, герметики, технологии - 2012 - № 8. - С. 10-13.

5. Мищенко А.А. Влияние молекулярной массы ДМС-полиэфиров на физико-механические свойства ПУ-материалов на их основе / Мищенко А.А., Короткова Н.П., Лебедев В.С., Панов Ю.Т. // Клеи, герметики, технологии - 2014 - № 4, С. 2-5.

Влияние полианилина на адгезию эпоксидных полимерных материалов

Курбатов В.Г., Пугачёва Т.А. (kurbatovvg@list.ru)

Ярославский государственный технический университет

Использование проводящих полимеров, таких как полианилин (ПАН), может существенно расширить области применения полимерных материалов. Достаточно широко изучены электрические и противокоррозионные свойства ПАН в составе полимерных композиционных материалов [1-7]. Однако, не менее важным показателем для покрытий, а также клеевых соединений является адгезия. Ввиду этого было необходимо изучить влияние ПАН на адгезию полимерных эпоксидных материалов его содержащих.

В качестве объектов исследования в работе использовались низкомолекулярный эпоксидный диановый олигомер с содержанием эпоксидных групп 22%. В качестве отвердителя использовали 2-метилпентаметилен-1,5-диамин (МПМД), триэтилентетрамин (ТЭТА), полиэтиленполиамин (ПЭПА). В качестве модифицирующего агента использовали недопированный ПАН.

Адгезию покрытий оценивали с помощью метода электрохимического отслаивания. Установка для определения адгезии состоит из 2 электродов, источника питания, измерительного устройства и стеклянного стакана. Один электрод выполнен из нержавеющей стали, второй представляет собой металлическую пластинку с нанесенным испытуемым покрытием. На покрытии нанесен надрез калиброванным лезвием. В стакан опускают электроды и добавляют раствор гидроксида натрия с концентрацией $0,5 \text{ моль/дм}^3$. После этого включают источник питания и фиксируют изменение силы тока во времени. Сила тока прямо пропорциональна площади электрода. Таким образом, увеличение силы тока в цепи позволяет оценить степень отслаивания покрытия за определенное время. На основании полученных данных, строятся зависимости относительного увеличения силы тока от времени, по которым оценивалась адгезия покрытий.

Установлено, что тип используемого отвердителя в эпоксидных композициях, модифицированных ПАН, оказывает влияние на адгезию полученных покрытий. Показано, что при отверждении покрытий при повышенных температурах с увеличением содержания ПАН наблюдается увеличения адгезионной прочности. При этом адгезия покрытий, сформированных в присутствии МПМД, примерно на 1 порядок превосходит другие композиции.

Установлено, что отверждение покрытий при температуре $20\pm 2^\circ\text{C}$ приводит к тому, что введение ПАН существенно снижает адгезию до содержания ПАН 0,8%. При данном содержании адгезия покрытий либо соизмерима с немодифицированными, либо незначительно их превосходит. Это может быть связано с тем, что введение ПАН приводит к образованию сильного межмолекулярного взаимодействия между его молекулами и эпоксидным олигомером. Ввиду этого эпоксидный олигомер оказывается экранирован от взаимодействия с подложкой и как следствие, наблюдается снижение адгезии.

Определено, что метод электрохимического отслаивания и нормального отрыва хорошо коррелируют между собой.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00503 мол «а».

Литература

1. Armelin E. Anticorrosion performances of epoxy coatings modified with polyaniline: A comparison between the emeraldine base and salt forms / Armelin E., Alemán C., Iribarren J.I. // Progress in Organic Coatings - 2009 - V. 65. - P. 88-93.
2. Armelin E. Partial replacement of metallic zinc dust in heavy duty protective coatings by conducting polymer / Armelin E., Martí M., Liesab F., Iribarena J.I., Alemán C. // Progress in Organic Coatings - 2010 - V. 69. - P. 26-30.
3. Martí M. Evaluation of an environmentally friendly anticorrosive pigment for alkyd primer / Martí M., Fabregat G., Azambuja D.S, Alemán C., Armelin E. // Progress in Organic Coatings - 2012 - V. 73. - P. 321-329.
4. Akbarinezhada E. Corrosion inhibition of steel in sodium chloride solution by undoped polyaniline epoxy blend coating / Akbarinezhada E., Ebrahimi M., Faridi H.R. // Progress in Organic Coatings - 2009 - V. 64. - P. 361-364.
5. Kurbatov V.G. Anticorrosion Pigments with a Shell of Doped Polyaniline / Kurbatov V.G., Indeikin E.A. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces - 2017 - Vol. 53. - No. 2. - P. 329-334.
6. Huerta-Vilca D. Electrosynthesized Polyaniline for the Corrosion Protection of Aluminum Alloy 2024-T3 / Huerta-Vilca D., Moraes S.R., Motheo F.J. // Braz J. Chem. Soc., 2003 - V. 14. - P. 52-58.

Получение полиакриловой кислоты - связующего компонента для поликарбоксилатных цементов

Ладилова Н.Ю. (*ladilova@nicp.ru*), Козлова Д.А.,
Живодеров А.В., Корниенко П.В.
АО «НИИ полимеров», г. Дзержинск

В настоящее время в стоматологии в качестве пломбировочного материала широкое применение находят композиты на основе полиакриловой кислоты (ПАК). Такие материалы получают при смешении растворов полиакриловой кислоты с мелкодисперсным силикатом, содержащем оксиды с модифицирующими добавками.

Как правило, ПАК применяют в виде водных растворов, которые получают методом растворной полимеризацией акриловой кислоты в присутствии водорастворимых функциональных добавок - инициаторов и регуляторов молекулярной массы [1,2].

Традиционно применяемые в синтезе ПАК серосодержащие функциональные добавки, такие как натриевая соль тиогликолевой кислоты (Na-ТГК) могут приводить к появлению негативных эффектов, затрудняющих применение ПАК в стоматологических композитах. К таким эффектам можно отнести, например, появление неприятного запаха, неполную конверсию мономера, снижение оптических показателей готового продукта и др. Поэтому актуальной задачей работы стало создание способа получения ПАК стоматологического назначения с необходимым набором молекулярно-массовых, оптических и физико-химических свойств.

Установлено, что применение в качестве реакционной среды смешанных растворителей (вода - одноатомные спирты) в концентрации до 15 масс% от мономера позволяет эффективно управлять молекулярной массой полимера в диапазоне 50 000 – 150 000.

Показано, что применение смешанных растворителей в синтезе ПАК позволяет достигать значений конверсии до 99.99% в мягких условиях. Одновременно с этим, остаточное содержание спиртов эффективно удаляется азеотропной отгонкой в мягких условиях из реакционной массы с последующим рециклом растворителей, что позволяет обеспечивать высокую экологичность исследуемому методу.

Литература

1. А.С. 1557982 СССР. Способ получения водных растворов полиакриловой кислоты / Лукина Е.Н., Мирошниченко С.В., Куликова А.Е. и др.; опубл. 25.07.1995. Б.И. 21.
2. Пат. 2031097 РФ. Способ получения полиакрилового геля / Есинобу Харуна, Акито Яно (JP); опубл. 20.03 1995. Б.И. 8.

Особенности синтеза N-морфолиноэтилметакрилата – полифункционального компонента адгезивов

Лёшина М.Н. (*leshina@nicpr.ru*), ***Живодеров А.В., Ладилова Н.Ю., Макарова Н.Ю., Корниенко П.В., Шишин К.В.***
АО «НИИ полимеров», г. Дзержинск

Гидрофильные мономеры и композиции на их основе, содержащие в своем составе реакционноспособные группы (карбоксовые, гидроксильные, аминные), широко используются в различных областях. Одним из таких гидрофильных адгезионных мономеров, является N-морфолиноэтилметакрилат (МЭМА) [1]. Помимо промотора адгезии МЭМА выполняет роль ускорителя фотополимеризации, является мономерным восстановителем за счет наличия в своем составе аминогруппы. МЭМА используется также в составах гидрогелей-доноров ионов фтора, в фотополимеризующихся композициях для лазерной стереолитографии, дезинфицирующих полимерных покрытиях, в синтезе биосовместимых сополимеров.

В работе проведены комплексные исследования по синтезу МЭМА различными методами, установлены оптимальные рецептурно-технологические параметры получения стабильного при хранении мономера, а также исследованы возможные причины спонтанной полимеризации МЭМА, полученного методом ацилирования.

Установлено, что МЭМА, синтезированный по реакции перэтерификации, в отличие от мономера, полученного на основе ангидрида или хлорангидрида метакриловой кислоты, обладает повышенной стабильностью при хранении, что позволяет исключить процесс спонтанной (неконтролируемой) полимеризации [2].

Разработан эффективный метод синтеза МЭМА, который позволяет простыми технологическими приемами быстро осуществлять реакцию и получать продукт с высоким выходом.

Показано, что эффективность очистки МЭМА напрямую зависит от степени превращения морфолиноэтанола в целевой продукт, что обусловлено близкими температурами кипения исходного N-морфолиноэтанола и МЭМА – 92°C/4 мм.рт.ст. и 92°C/2 мм.рт.ст. соответственно.

Разработанный метод синтеза МЭМА низкотемпературной (30–50°C) переэтерификацией метилметакрилата N-морфолиноэтанолом в присутствии метилата натрия позволяет получать стабильный при хранении продукт с выходом 91–95% и степенью чистоты 98,5–99,5%.

Литература

1. Richard van Noort. Introduction to dental materials. Mosby Publ. - 2002 - P. 298.
2. Лёшина М.Н. Особенности синтеза N-морфолиноэтилметакрилата/ Лёшина М.Н., Ладилова Н.Ю., Малышева А.А., Макарова И.Ю., Ширшин К.В. // Ж. прикл. химии - 2018 - Т. 91. - Вып.7. - С. 983-987.

Получение низковязких сшивающих агентов для адгезивных композиций

И.Ю.Макарова, П.В.Корниенко, К.В.Ширшин(niip@nicp.ru)
АО «НИИ полимеров», г. Дзержинск

Уретандиметакрилат (UDMA) и триметилпропантриметакрилат (ТМРТМА) в настоящее время являются коммерчески востребованными соединениями для создания композиционных материалов специального назначения [1,2]. Если первое из этих соединений, входящих в большинство композитов, придает им хорошую адгезию и биосовместимость, наряду с низким влагопоглощением и низкой усадкой, то второе - обеспечивает хорошие физико-механические свойства: прочность, стойкость к истиранию и воздействию агрессивных сред. Особо ценным свойством этих жидких многофункциональных продуктов является их относительно низкая вязкость, обеспечивающая возможность легкого заполнения полостей.

Для реализации функциональных свойств UDMA и ТМРТМА в составе готовых композитов ключевым фактором является степень чистоты мономеров, поэтому актуальной задачей стала разработка эффективных методов синтеза мономеров стоматологического назначения с высоким содержанием основного вещества.

В ходе исследований взаимодействия 2,2,4 - триметилгексан-1,6-диизоцианата и 2-гидроксиэтилметакрилата установлены оптимальные стехиометрические соотношения компонентов, а также температурно-временные параметры синтеза UDMA, позволяющие получать неокрашенный продукт, не содержащий диизоцианата с показателем преломления 1,483 и вязкостью 6800 сПз, что соответствует коммерческим требованиям на UDMA.

Установлено, что наиболее технологичным методом получения ТМРТМА является этерификации метакриловой кислоты триметилпропаном.

Показано, что применение циклогексана и серной кислоты в процессе синтеза ТМРТМА позволяет получать продукт с цветностью по АРНА 33 ед., содержанием основного вещества не менее 95% и содержанием остаточного диметакрилата 2,2%, что соответствует коммерческим требованиям к ТМРТМА.

Литература

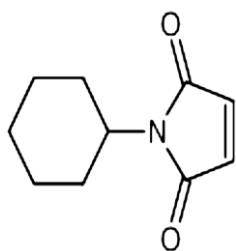
1. Yuling Xu, Haibo Wang, Dong Xie Preparation of new low viscosity urethane dimethacrylates for dental composites // J Biomater. Sci. Polym. Ed. 2018 - V. 29. - N. 7-9, P. 1011-1025.
2. Cynthia J.E.Floyd, Sabine H. Dickens Network structure of Bis-GMA- and UDMA-based resin systems // Dent. Mater. - 2006. - V.22. P. 1143-1149.

Исследование циклогексилмалеимида методом высокоэффективной жидкостной хроматографии

К.С. Луданова, В.Н. Курская, С.В. Балашов (nir@nicr.ru)
АО «НИИ полимеров», г. Дзержинск

Известно, что имиды различного строения широко используются в клеевых материалах разной природы для повышения их термических характеристик. Циклогексилмалеимид (ЦГМИ) применяется как функциональная добавка, повышающая термостойкость органических стёкол на основе метакриловых мономеров [1,2].

В качестве объекта исследования нами был использован товарный ЦГМИ.



Степень чистоты ЦГМИ в мономерной смеси влияет на свойства термостойкого органического полимера.

Цель работы - количественное определение основного вещества и наличия примесей в ЦГМИ. Известно, что чистоту ЦГМИ определяют методом высокоэффективной жидкостной хроматографии.

Известно, что чистоту ЦГМИ определяют методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), представляющей один из современных методов анализа и разделения сложных смесей веществ. Принцип жидкостной хроматографии состоит в разделении компонентов смеси, основанном на различии в равновесном распределении их между двумя несмешивающимися фазами, одна из которых неподвижна, а другая подвижна [3,4]. Работа осуществлялась на жидкостном хроматографе фирмы Shimadzu. Метод измерения массовой доли основного вещества и примесей основан на применении обращено-фазовой ВЭЖХ со спектрофотометрическим детектором в ультрафиолетовой области спектра при длине волны 240 нм. Для расчета массовой доли циклогексилмалеимида и органических примесей использовали метод нормализации площадей. В этих же условиях анализировали ЦГМИ после различных методов очистки. Подобранный комплексная очистка мономера [5] обеспечивает гарантированное полное удаление из мономера примесей, микроколичества которых существенно снижают термостойкость и прозрачность полимера, полученного на основе мономеров метакрилового ряда.

Литература

1. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы/ Ю.А. Михайлин. - СПб.: Профессия - 2006 - С. 528-623.
2. Михайлин Ю.А. Малеинимидные связующие (обзор) / Ю.А. Михайлин, И.П. Михайченко // Пластич. массы - 1992 - № 5, С. 56-64.
3. Стыскин Е.Л., Ициксон Л.Б., Брауде Е.В. Практическая высокоэффективная жидкостная хроматография. – М.: Химия, 1986 - 288 с.
4. Сычев К.С. Практический курс жидкостной хроматографии. - КОКОРО, 2013. - 272 с.
5. Pat. USA 8283477 B2 (publ.2012). Method for preparing N-substituted maleimides.

Оценка качества мономеров метакрилового ряда методом газожидкостной хроматографии

А. А. Малышева, В. Н. Курская, С. В. Балашов (*niip@nicp.ru*)
АО «НИИ полимеров», г. Дзержинск

Для контроля качества (мет)акриловых мономеров, входящих в состав клеевых композиций различного назначения (водно-дисперсионные, растворные и реакционные акриловые клеи), используется газожидкостная хроматография (ГЖХ), в которой количественное определение примесей в мономерах проводится для каждого идентифицированного компонента методом внутреннего стандарта [1,2]. Оценку качества мономеров проводят по нормативной документации - ГОСТ и ТУ, разработанной еще в 1970-90 годах. Эта документация устарела как в части методик испытаний, так и в части используемых приборов (газовых хроматографов), уже снятых с производства. Кроме того, такой подход требует наличия соответствующих веществ марок «х.ч.», «ч.д.а», «для хроматографии» или стандартных образцов, которые часто труднодоступны.

Вместо морально устаревшего и физически изношенного аналитического оборудования в настоящее время используется оборудование нового поколения - газожидкостные хроматографы, хроматомасс-спектрометры, капиллярные колонки, автоматический расчет аналитического сигнала (площадей пиков). Это позволяет использовать современные методические приемы для проведения анализов оценки качества продукции

В данной работе показано, что применение газожидкостной хроматографии для оценки качества (мет)акриловых мономеров методом внутренней нормализации обеспечивает определение основного вещества и примесей, указанных в нормативной документации с качеством, не хуже рекомендованного метода с внутренним стандартом, при этом трудозатраты на анализ методом нормализации гораздо меньше, а количество определяемых примесей намного больше.

Сопоставимые результаты можно объяснить тем, что содержание примесей в исследуемых мономерах имеет диапазон от десятитысячных до десятых долей процента. Введение относительных поправочных коэффициентов при расчете методом внутренней нормализации не внесет существенной погрешности в определение концентраций примесей и концентрации основного вещества [3].

В работе анализировали такие мономеры, как метилметакрилат (ММА), бутилметакрилат (БМА), бутилакрилат (БА), 2-этилгексил-акрилат (2-ЭГА), монометакрилат этиленгликоля (МЭГ) монометакрилат пропиленгликоля (МПП), изоборнилакрилат (ИБА) и другие.

Разработаны методики быстрого анализа мономеров с применением ГЖХ с детектором ионизации в пламени на капиллярной колонке методом внутренней нормализации (простая нормализация, нормализация по площадям).

Литература

1. ГОСТ 20370-74 «Эфир метиловый метакриловой кислоты»
2. ГОСТ 16756-71 «Эфир бутиловый метакриловой кислоты»
3. Шаповалова Е.Н., Пирогов А.В. Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Хроматографические методы анализа. Методическое пособие для специального курса - 2007 - 204 с.

Строение звеньев карбоксиметилцеллюлозы по данным 1D и 2D ЯМР спектроскопии

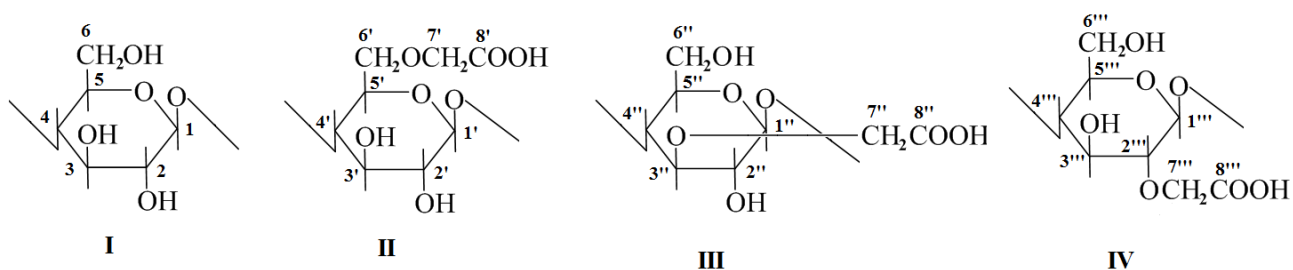
В. В. Мендрюль¹ (*vik.mendrul@yandex.ru*), **С. А. Цирульников**³,
Т. С. Серегина¹, **Е. В. Ивановская**¹, **И. А. Деревнин**¹,
В. Г. Харитонова¹, **А. С. Перегудов**², **В. А. Дятлов**¹
¹*РХТУ им. Д. И. Менделеева, г. Москва*
²*ИНЭОС им. А. Н. Несмеянова РАН, г. Москва*
³*НИЦЭМ им. Н. Ф. Гамалеи, г. Москва*

КМЦ используется в качестве пластификатора и структурообразователя, регулирующего вязкость и адгезию продуктов бытовой химии и пищевой промышленности. Эффективность её применения определяется строением элементарных звеньев. С увеличением степени карбоксиметилирования целлюлозы выше 45 полимер начинает растворяться в водных средах, при этом с увеличением удельного содержания карбоксильных групп возрастает вязкость, которая определяется не только молекулярной массой полимера, но и структурообразованием, за счет внутримолекулярных и межмолекулярных водородных связей с гидроксильными группами ангидро-глюкозных циклов. Диальдегидкарбоксиметилцеллюлоза (ДАКМЦ), полученная периодатным окислением карбоксиметилцеллюлозы по реакции Малапрада, является широко распространенным полимером-

носителем лекарственных веществ. Строение элементарных звеньев непосредственно влияет на реакционную способность полимера в реакции периодатного окисления, именно поэтому изучение строения карбоксиметилированных звеньев является важной практической и теоретической задачей.

КМЦ получают обработкой целлюлозы монохлоруксусной кислотой в щелочной среде. Побочными продуктами синтеза являются примеси гликолевой кислоты и гликолида, присутствие которых в продукте крайне нежелательно, особенно это касается КМЦ для пищевого и фармакологического применения.

Образовавшийся полимер содержит четыре типа звеньев. В зависимости от условий обработки их соотношение может изменяться.



В промышленности процесс проводят в гомогенных или гетерогенных условиях. С технологической точки зрения гетерогенный синтез предпочтительнее, т.к. позволяет избежать утилизации больших количеств растворителя. Однако, образующийся продукт содержит больше звеньев, содержащих карбоксиметильные заместители у C2 и C3.

Наличие таких заместителей принципиально в тех случаях, когда полимер используют для дальнейших химических превращений, особенно в синтезе ДАКМЦ периодатным окислением по реакции Малапрада. Звенья, содержащие заместители при C2 и C3 не способны образовывать ДАКМЦ. Это снижает удельное содержание альдегидных групп ($\gamma_{ок}$).

На первом этапе исследования анализировали наличие примесей гликолида и гликолевой кислоты в образцах КМЦ фармакологического качества производства компании Ashland. Затем методами 1D и 2D ЯМР спектроскопии проводили отнесение сигналов в спектрах ^1H и ^{13}C КМЦ различных марок. Результатом исследований явилась разработка метода количественного определения соотношения замещенных звеньев по положениям C6, C2 и C3 в образцах полимеров.

Литература

1. Hiroyuki K., Kazuhiro O., Hisaho H et al. NMR characterization of sodium carboxymethyl cellulose: Substituent distribution and mole fraction of monomers in the polymer chains // Carbohydrate Polymers - 2016 - V.146. - P. 1-9.
2. Ferro M., Castiglione F., Panzeri W. et al. Non-destructive and direct determination of the degree of substitution of carboxymethyl cellulose by HR-MAS ¹³C NMR spectroscopy // Carbohydrate Polymers - 2017 - V. 169. - P.16-22.
3. Dyatlov V.A., Gumnikova V.I., Kruppa I.S., Rustamov I.R., Kireev V.V., Grebeneva T. A., Maleev V.I. Study of the chemical structure of dialdehyde carboxymethyl cellulose produced by periodate oxidation under different condition // Int. Polymer Sci. Tech - 2015 - V. 42. - P. 19-26.

Исследование процесса полимеризации эфиров метакриловой кислоты в ионно-жидкостной среде по контролируемому механизму

***З. Н. Пашаева (ziyarechem@gmail.com), М. Д. Ибрагимова,
Ф. А. Насиров, Ф. М. Абдуллаева, Ф. Ю. Юсифзаде
Институт нефтехимических процессов
им. Ю. Г. Мамедалиева НАН Азербайджана, г. Баку***

Направленный синтез макромолекул заданной архитектуры, т.е. с регулируемым распределением мономерных звеньев, функциональности, топологии основной цепи и контролируемой степени полимеризации - актуальная задача современной химии высокомолекулярных соединений. Для ее решения используют возможности «живой» ионной и псевдоживой радикальной полимеризации.

Для регулирования молекулярной массой (ММ) и получения полимеров с узким молекулярно-массовым распределением (ММР) в последние годы широко используются - регуляторы полимерной цепи, проводящие процессы обратимой рекомбинации - диссоциации, протекающих с участием стабильных радикалов (Reversible Deactivation by Coupling, RDC или Stable Free Radical Polymerization, SFRP), сопровождающиеся с переносом атома (Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP) и с обратимой передачей цепи (Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer - RAFT). Контролируемый синтез полимеров с заданной ММ и узким ММР является приоритетным направлением современной химии [1,2]

Известно, что полимеры производных акриловой и метакриловой кислот представляют собой обширный и разнообразный класс полимеризационных полимеров, широко применяющихся в различных

областях промышленности. Например, полиакриловые лаки обладают хорошей адгезией к металлам, пористым поверхностям, высокими физико-механическими свойствами и декоративными качествами. Благодаря высоким водо-, свето-, атмосферостойкости, устойчивости в разбавленных щелочах, сохранению блеска и эластичности срок службы этих материалов достигает 7–10 лет.

С учетом вышесказанного нами велись исследования по полимеризации эфиров метакриловой кислоты с участием регулятора роста цепи в ионно-жидкостной среде. В настоящем сообщении приведены результаты исследований по полимеризации метилового и бутилового эфиров метакриловой кислоты по контролируемому механизму в ионно-жидкостной среде на основе уксусной кислоты и N-метилпирролидона. Исследования проводились при различных концентрациях эфиров метакриловой кислоты в ионной жидкости, инициатора, в качестве которого использовался динитрил азо-бис-изомасляной кислоты (ДАК) и регулятора роста цепи S-0,0-дифенил-4'-метилфенилдитиофосфат. Было выявлено, что при мольном соотношении бутиловый эфир метакриловой кислоты: ионная жидкость, равном 2:1, концентрации инициатора и инифертера 0,04 моль наблюдался максимальный выход полибутилметилметакрилата - 94,37% масс, при этом средняя молекулярная масса составляет полимера 318000. При полимеризации метилового эфира метакриловой кислоты максимальный выход - 75,5% наблюдается при равном мольном соотношении мономера и ионной жидкости, при вышеуказанной концентрации инициатора и инифертера. Средняя молекулярная масса полимера составляет 106000.

Сравнение полученных результатов полимеризации эфиров метакриловой кислоты в ионно-жидкостной среде на основе уксусной кислоты и N-метилпирролидона с участием регулятора роста цепи и без его участия указывает на близкие значения выходов полученных полимерных продуктов. Однако есть резкое отличие между молекулярными массами, в частности при полимеризации бутилового эфира метакриловой кислоты без участия регулятора роста цепи средняя молярная масса продукта достигала до 2000000.

Литература

1. Weaver J.V.M., Bannister I., Robinson K.L., Bories-Azeau X., Armes S.P., Smallridge M., McKenna P. Stimulus Responsive Water-Soluble Polymers Based on 2-Hydroxyethyl Methacrylate // *Macromolecules* - 2004, 37 (7), P. 2395-2403.

2. Zhang D., Ortiz C. Synthesis and Single Molecule Force Spectroscopy of Graft Copolymers of Poly(2-Hydroxyethyl Methacrylate-g-Ethylene Glycol) // *Macromolecules* - 2004, 37 (11), P. 4271- 4282.

Получение полимерных композиционных биоматериалов, содержащих полицианакрилатные нанокорпускулярные носители с лекарствами

Т.С. Серегина (*tatiana.seregina.2016@yandex.ru*), ***В.В. Мендруль, В.Г. Харитонова, И.А. Деревнин, Е.В. Ивановская, В.А. Дятлов***
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, г. Москва

В реконструктивной хирургии все чаще возникает необходимость поиска новых подходов в решении вопроса, связанного с имплантацией разнообразных биологических протезов. В наши дни широко распространено использование ксеногенных биоматериалов, на основе ксеноперикарда и глиссоновой капсулы печени, которые обеспечивают биосовместимость с организмом реципиента. Практика последних лет показала, что имплантат должен быть долговечным, устойчивым к бактериальным атакам, а также способствовать ускорению ранозаживления и подавлению местного воспаления. Для выполнения этих задач биопротез должен содержать в своем составе различные физиологически активные субстанции широкого спектра действия. В данной работе рассматривается метод получения полимерного композиционного биоматериала для замещения костной ткани, включающего в свой состав лекарственные субстанции, связанные с цианакрилатными полимерными носителями и полисахаридными гелями. [1]

Полимерный биокомпозиционный материал может быть представлен в двух видах:

1. Небиоразлагаемая перикардальная мембрана, стабилизированная в глутаровом альдегиде, обработанная эпоксипропилдекстраном, антибиотиком, содержащая в своем составе инкапсулированный стимулятор ранозаживления.

2. Биоразлагаемая перикардальная мембрана, обработанная полисахаридным гелем и антибиотиком, включающая фактор роста или их смесь и полицианакрилатные капсулы со стимулятором ранозаживления внутри.

Состав биоконпозитов достаточно вариативен, он обусловлен конкретным применением материала. В настоящей работе для защиты биоконпозита от бактериальной инфекции использовали аминогликозидные антибиотики широкого спектра действия, амикацин и гентамицин, ковалентно связанные с полисахаридными гелями. В качестве фактора роста был выбран костный морфогенетический белок БМП-1, а в качестве стимулятора ранозаживления гормон – инсулин.

В послеоперационный период на различных этапах ранозаживления необходимо присутствие различных лекарств. На первом этапе требуется контролировать процесс воспаления. Затем необходимо ускорение процессов васкуляризации и роста соединительной ткани.

В дальнейшем на этапе деградации биопротеза и его замены собственной костной тканью организма необходимо присутствие костного морфогенетического белка непосредственно в области потерянной кости.

Каждый процесс требует присутствия специфического лекарства, с собственной скоростью выделения. Для обеспечения самостоятельной динамики выделения инсулин включали внутрь капсул, в которых он не связан ковалентно с костнозамещающим материалом и может выделяться быстро, в то время как морфогенетический белок ковалентно связан с биоразлагаемой матрицей, что увеличивает время его выделения, которое непосредственно связано со скоростью биоразложения перикарда и полисахаридного геля. [2]

Таким образом, в работе предложена концепция создания тканезамещающих композиционных биоматериалов, содержащих полицианакрилатные нанокapsулы и полисахаридный гель, активно участвующих в регенеративном процессе.

Литература

1. Мищенко Б.П., Фурсов Б.А., Зайцев В.В., Зайцев Л.В., Розанова И.Б., Дятлов В.А. Изучение кальцификации биоткани ксенопротезов клапанов сердца в эксперименте. Экспериментальная сердечнососудистая хирургия. Глава в монографии под редакцией В.С. Чеканова. Москва - 1989 - с. 80-83.
2. Rustamov I.R., Dyatlov V.A., Grebeneva T.A., Dyatlov A.V., Zaitsev V.V., Maleev V.I. Polycyanoacrylate porous material for bone tissue substitution // Journal of Material Chemistry, B, 2014 N 2, P. 4310-4317. DOI: 10.1039/C4TB00554F.

Возможность модификации акриловых полимерных композиций углеродным наполнителем - шунгитом

В.Ф. Строганов (svf08@mail.ru), М.О. Амельченко
Казанский государственный архитектурно-строительный университет

За последнее столетие сформировался такой значимый фактор для окружающей среды, как воздействие электромагнитных излучений антропогенного происхождения, оказывающих негативное влияние на протекание биологических процессов. В связи с этим актуальным является разработка радиозащитных (экранирующих) материалов. Одним из способов повышения экранирующих свойств является применение в составе таких материалов специальных наполнителей. В качестве одного из них известно применение шунгитовых пород. В этой связи актуальными являются исследования по определению их влияния на свойства полимерных покрытий, используемых для защиты помещений от электромагнитных излучений.

В качестве объекта исследования выбран шунгит фракционированный Зажогинского месторождения, производства ООО НПК «КАРБОН-ШУНГИТ» с удельной площадью 350 и 500 м²/кг, а также полимерная композиция на основе акриловых полимеров производства фирмы «Dali». Известно [1,2], что свойства полимерной композиции ухудшаются при увеличении показателя объемной концентрации пигментов (ОКП) до критического значения (КОКП), в связи с чем, для определения необходимого количества наполнителя следует ориентироваться на значение ОКП для акриловых материалов, который составляет 30-35%, и КОКП 35-45% [3]. Принимая во внимание данные дисперсного анализа наполнителя, а также значений ОКП и КОКП введение шунгита в полимерную композицию осуществляли в количестве до 15%.

Одними из важных свойств защитных покрытий при их эксплуатации являются показатели водо- и влагопоглощения. Установлено, что наполнение шунгитом способствует снижению уровня водопоглощения акриловых покрытий в 1,1 и в 1,4 раза, при наполнении шунгитом со значением удельной поверхности 350 м²/кг и 500 м²/кг, соответственно, по сравнению с покрытиями на исходной композиции. Наиболее значим уровень показателей влагопоглощения. Введение в

исходный состав наполнителя с удельной поверхностью $350 \text{ м}^2/\text{кг}$ способствует его повышению в 4,7 раза, а $500 \text{ м}^2/\text{кг}$ – в 1,7 раз.

Известно, что стойкость покрытий к факторам внешнего воздействия определяется способностью к образованию прочной адгезионной связи с подложкой, поэтому стойкость к действию агрессивных сред определялась по изменению данного показателя в течение 7 суток, в качестве которой выбрана модельной среда имитирующая действие кислотных дождей (3% раствор серной кислоты) [3]. Определение стойкости покрытий осуществляли для цементно-песчаной, стальной и фиброцементной поверхностей. Выбор субстратов обусловлен тем, что большинство изделий, применяемых при внешней отделке фасадов зданий и сооружений, производятся из данных видов материалов. Установлено, что введение наполнителя в состав акриловой полимерной композиции не обеспечивает изменение исходного уровня адгезионной прочности к фиброцементному и стальному субстратам, а в случае цементно-песчаного - уровень адгезионной прочности значительно увеличивается - повышение в 4-7 раз.

Экспонирование защищенных образцов в кислой среде в течение 7 суток снижает адгезионную прочность образцов исходной композиции и наполненной шунгитом с удельной поверхностью $500 \text{ м}^2/\text{кг}$. Полученный результат объясняется наличием большой удельной поверхности вводимого наполнителя, и, как следствие, проявлением его сорбционной способности - адсорбирование функциональных групп пленкообразователя. Покрытия наполненные шунгитом со значением удельной поверхности $350 \text{ м}^2/\text{кг}$ сохраняют уровень адгезионной прочности более длительный период времени.

Таким образом, установлено, что наполнение акриловой композиции углеродным наполнителем - шунгитом способствует улучшению эксплуатационных показателей покрытий: водо- и влагопоглощения, а также повышению уровня стойкости к действию агрессивных сред, выражающееся в сохранении адгезии (в течение 7 суток) к различным субстратам. Наиболее высокие показатели у покрытий, содержащих наполнитель со значением удельной поверхности $350 \text{ м}^2/\text{кг}$. Полученные результаты свидетельствуют о возможности и актуальности наполнения акриловых полимерных композиций шунгитом без существенного ухудшения эксплуатационных характеристик покрытий, а также позволит использовать их в качестве радиозащитного материала для конструкций и в помещениях.

Литература

1. Казакова Е.Е., Скороходова О.Н. Водно-дисперсионные акриловые лакокрасочные материалы строительного назначения - М.: Пэйнт-Медиа - 2003 - 136 с.
2. Мюллер Б., Пот У. Лакокрасочные материалы и покрытия. Принципы составления рецептур - М.: Пэйнт-Медиа - 2007 - 237 с.
3. Стойе Д., Фрейтаг В. Краски, покрытия и растворители - М.: Профессия - 2007 - 526 с.
4. Методические рекомендации по определению свойств антикоррозионных защитных покрытий бетона. - М.: НИИЖБ - 1980 - 83 с.

Анализ и исследование перспективных направлений применения композиций на основе водорастворимой эпоксиэпидантоиновой смолы в строительстве

В.Ф. Строганов, А.М. Мухаметова (svf08@mail.ru)
Казанский государственный архитектурно-строительный университет

В связи с ужесточением экологического законодательства в области полимерных композиционных материалов перспективными являются водосодержащие и водорастворимые полимеры, в том числе эпоксидные смолы, наиболее распространенными из которых являются гликолевые (диэтиленгликолевые, триэтиленгликолевые и др.).

Известно, что на основе 5,5-диметилгидантоина (Бухерер, 1933 г.) синтезирован диглицидиловый эфир диметилгидантоина (Поррет, 1967 г.), а в 1980-х гг. получены эпоксидно-гидантоиновые смолы (в Швейцарии). В России опубликован ряд исследовательских работ по композициям и полимерам на основе таких смол и имеются сведения о создании опытных производств.

С учетом актуальности и перспективности разработки и исследования композиций на основе водорастворимых эпоксидных смол, интерес представляет анализ возможностей их применения (рис.). Как известно эпоксидные полимерные материалы (клеи, герметики, компаунды, связующие и др.) обладают уникальным комплексом свойств, что обуславливает их широкое применение практически во всех отраслях промышленности, в том числе и в строительстве.

Среди указанных направлений применения эпоксидных материалов нами на сегодняшний момент рассмотрены: наливные бесшовные полимерные полы, кольматирующие составы, интумесцентные защитные покрытия, водоэмульсионные защитные покрытия.



Рис. - Спектр применения эпоксидных материалов в строительной отрасли

Одним из эффективных применений модифицированных эпоксидных композиций являются монолитные покрытия для полов. На основе эпоксидных водорастворимых диметилгидантоиновых олигомеров, модифицированных хлорсульфированным полиэтиленом (ХСПЭ) и нефтеполимерной смолой (НПС) [1,2], наполненных и пигментированных, нами опробованы две композиции (ЭПОЛВР-1 и ЭПОЛВР-2), показатели которых превышают уровень применяемых составов на основе неизоцианатных эпоксиуретановых полимеров по показателям прочности при ударе, растяжении, равномерном отрыве от бетонного основания и относительному удлинению в среднем на 25-40%.

Также исследована возможность разработки низковязких эпоксидных композиций для ремонта бетонных конструкций. Разработанная композиция ЭПВР-2 сочетает низкую вязкость водного раствора (30-40%) с достаточно высокими адгезионными и деформационными характеристиками и по комплексу свойств превосходит зарубежный аналог Araldit K-79 Kit на 20-30%. Композиция и технология могут быть рекомендованы для ремонта (кольматации) трещин бетонных и железобетонных конструкций, например, железобетонных трубопроводов.

Дополнительно проведен анализ и рассмотрена возможность защиты строительных конструкций огневспучивающимися (интуесцентными) покрытиями [3] на основе эпоксидиановых композиций.

Другие варианты применения, которые приведены выше (рис.), планируется разрабатывать при выявлении заинтересованности предприятий в выпуске и реализации аналогичной продукции.

Литература

1. Stroganov V.F. WaterSoluble HydantoinContaining Epoxy Resins and Polymers Based on Them / Stroganov V.F., Mukhametova A.M., Eselev A.D.. Polymer Science, Ser. D. - 2015 - V. 8, N. 4. P. 257-260.
2. Строганов В.Ф. Модификация эпоксиаминных композиций на основе водорастворимой смолы / Строганов В.Ф., Мухаметова А.М., Сундуков В.И., Сундукова Е.Н. // Клеи, герметики, технологии - 2017 - № 2, С. 14-17.
3. Строганов, В.Ф. Защита строительных конструкций термостойкими вспучивающимися композициями / Строганов В.Ф., Амельченко М.О., Мухаметова А.М. // Полимеры в строительстве: научный интернет-журнал - 2018 - № 6, С. 102-113.

Создание устойчивых искусственных полимерных суспензий и мелкодисперсных порошков на основе сополимера стирола и α -метилстирола

А.Н. Стужук¹, П.С. Горбатов¹, И.А. Грицкова¹, Е.С. Ключин²
(*aleksandr-stuzhuk@mail.ru*)

¹Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, г. Москва, ²АО «НИИ полимеров», г. Дзержинск

Разработана методология создания новых искусственных латексов на основе сополимера стирола и α -метилстирола, прямой синтез которых не позволяет получить высокодисперсные суспензии с положительным и отрицательным зарядом частиц.

Данные систематического анализа позволили определить оптимальный растворитель – хлороформ и концентрацию полимера – не более 7%, так как было отмечено, что при увеличении концентрации исходного раствора полимера увеличивался и средний диаметр частиц, а более крупные частицы сильнее подвержены коагуляции. Определены оптимальные массовые соотношения смесей ПАВ (Катамин-1/Азол-1016), (Катамин-1/ES-136), (Катамин-1/U-851) и концентрация ПАВ в расчете на полимер, обеспечивающих необходимую устойчивость.

Установлено, что длина алкильного радикала катионных ПАВ оказывает влияния на устойчивость эмульсий. Используя в качестве

ПАВ Катамин-1 (C₁₀-C₁₈) и Азол-129 (C₈-C₁₆), выявили, что при увеличении длины алкильного радикала уменьшается размер частиц, и повышается устойчивость эмульсии.

Для диспергирования растворов сополимера стирола и α -метилстирола в хлороформе целесообразно использовать диспергатор типа ротор-статор со скоростью 24000 об/мин. Размер частиц при его использовании составил 650 нм. У раствора, диспергированного лопастной мешалкой средний диаметр частиц был 1200 нм, и более крупные частицы скоагулировали на стенках мешалки.

Полученные полимерные суспензии можно рассматривать в качестве добавок к различным клеевым композициям.

Литература

1. Blackley D.C., Polymer Latices. Science and Technology Volume 2: Types of latices. - Chapman & Hall - 1997 - P. 391-440.
2. Хазанович И.Г., Чечик О.С. Опыт производства и применения искусственного латекса полиизопрена. - Л.: ЛДНТП - 1986 - 28 с.
3. Стась И. Е., Фомин А.С., Дисперсные системы в природе и технике. Учебное пособие к элективному курсу для студентов 4-го курса химического факультета. - Барнаул - 2005 - 217 с.
4. Шестаков А.М. Синтез полимерных суспензий с положительным зарядом частиц, дис. канд. хим. наук. - Москва: МГУТХТ, 2013 - 122 с.
5. Поверхностно-активные вещества и композиции. Справочник. Под ред. Плетнева М.Ю. - М.: ООО Фирма «Кавель» - 2002 - 716 с.
6. Лебедев А.В. Коллоидная химия синтетических латексов. - Л.: Химия - 1976 - 100 с.

Полиуретановая склеивающая композиция

Н.А. Устюжанцева, А.Ф. Мурох, И.А. Шалагинова, Г.А. Жукова
(niip@nicp.ru)

АО «НИИ полимеров», г. Дзержинск

Для повышения прочности, вандалоустойчивости стеклоконструкций широко применяются многослойные стекла, состоящие из двух или более пластин силикатных или органических стекол, склеенных с помощью эластичного промежуточного слоя (триплекс). Многослойные стекла в отличие от монолитного стекла обладают повышенной динамической прочностью, безосколочностью при локальном разрушении, работоспособностью в широком температурном диапазоне.

В настоящее время при получении многослойного остекления, в качестве промежуточного склеивающего слоя в основном используют пленки из полимерных материалов [1]. При такой технологии требуется достаточно трудоемкое автоклавное прессование элементов конструкции. Альтернативой может служить «заливочная» технология, при которой формирование промежуточного слоя осуществляется путем отверждения мономерных или олигомерных композиций непосредственно в зазоре между стеклами [2].

Целью работы является создание полиуретановой склеивающей композиции, используемой в полифункциональном многослойном остеклении по заливочной технологии, обладающей высокой прочностью, эластичностью и оптическими характеристиками.

При разработке полиуретановой склеивающей композиции были исследованы полиуретаны на основе алифатических диизоцианатов и простых и сложных полиэфиров с концевыми гидроксильными группами, рассмотрено влияние удлинителей цепи, сшивающих агентов и катализаторов.

Полиуретановая склеивающая композиция марки Унигерм-ПУ-1 состоит из двух частей А и Б, при смешении которых и последующем отверждении в зазоре между стеклами по заданному технологическому режиму образуется полимер с определенными физико-механическими свойствами.

Таблица 1. Показатели качества склеивающей композиции Унигерм-ПУ-1

Наименование показателя	Результаты испытаний
Исходная композиция (жидкая)	
Внешний вид части А и части Б	Бесцветная прозрачная жидкость
Вязкость, мм ² /с	60 - 170
Жизнеспособность композиции, ч	3
Отвержденная композиция (полимер)	
Внешний вид	Бесцветный прозрачный полимер
Прочность при растяжении, МПа	35-50
Относительное удлинение при разрыве, %	300-400
Относительная остаточная деформация после разрыва, %	0-10
Коэффициент светопропускания, %	85-90

Оценка адгезионной прочности разработанной полиуретановой композиции показала, что она обладает хорошей адгезией к различным полимерным и металлическим материалам.

Таблица 2. Прочностные характеристики полиуретановой композиции при склеивании различных субстратов

Наименование показателя	Наименование субстрата	Полиуретановая композиция	
		жидкая	в виде пленки
Условия склейки		$T \leq 80^{\circ}\text{C}$, не более 3 суток	$T = 90^{\circ}\text{C}$, 6 часов
Прочность при равномерном отрыве, МПа	стекло-стекло	7,3	9,1
	ПК-ПК	9,2	7,8
	ПММА-ПММА	3,7	2,2
	ПК-ПММА	3,5	3,4
	сталь-сталь	13,5	16,8
	Al-Al	10,8	13,5
	Ф4-Ф4	1,0	1,0
Прочность при сдвиге, МПа	стекло-стекло	7,7	9,2
	ПК-ПК	6,8	7,7
	ПММА-ПММА	2,6	3,2
	ПК-ПММА	3,6	3,0
	сталь-сталь	12,3	14,7
	Al-Al	6,2	5,4

Разработанная полиуретановая композиция обладает высокими прочностными характеристиками, прозрачностью и стойкостью к воздействию внешних условий, что обеспечивает повышенную безопасность остекления и может эксплуатироваться в интервале температур $-60 \div +90^{\circ}\text{C}$.

Литература

1. Каблов Е.Н., Семенова Л.В., Богатов В.А., и др. Новое электрообогреваемое и птицестойкое полимерное остекление летательных аппаратов / Пластич. массы - 2017 - № 5-6. С. 48-52.
2. Pat. US8524839 (publ. 17.05.2012.) Curable resin composition, transparent laminate, and process for producing transparent laminate / Kadowaki Yoshinobu, Niiyama Satoshi, Aoki Naoko.

Полиуретановые клеи для конструктивных элементов транспортных средств с улучшенными технологическими и эксплуатационными свойствами

*С. А. Февралев, С. Е. Логинова (loginova@adhesiv.ru)
НПФ «Адгезив», г. Владимир*

ООО «НПФ «Адгезив» выпускает большой ассортимент однокомпонентных (1К) и двухкомпонентных (2К) полиуретановых (ПУ) клеев, не содержащих органических растворителей, отверждающихся без дополнительного подогрева и без усадки.

Полиуретановые клеи, как правило импортные, широко применяют в машиностроении, для изготовления транспортных средств (остекление автомобилей, изготовление автофургонов и т.д.), испытывающих воздействие длительных вибрационных и ударных нагрузок, повышенной влажности, так как соединения с ПУ-клеями отличаются высокой адгезионной и когезионной прочностью, повышенной влагостойкостью, устойчивостью к значительным вибрационным и ударным нагрузкам [1].

ООО НПФ «Адгезив» разработаны 2К ПУ клеи ВИЛАД-40М, ВИЛАД-40М/ПЛ, ВИЛАД-40М/СГ, предназначенные для изготовления сэндвич-панелей и конструктивных элементов при изготовлении автофургонов. Клеи применяют для склеивания различных материалов, например, жесткого ПВХ, стеклопластика, алюминия, стали и т.п. с различными изоляционными материалами (ППУ, ППС), сотовыми наполнителями и между собой, а также для склеивания древесины, МДФ-плит. В зависимости от жизнеспособности и времени прессования клей ВИЛАД-40М и Вилад-40М/СГ имеет несколько марок, свойства которых представлены в таблице.

Клей ВИЛАД-40М/СГ применяется для изготовления сэндвич- и конструктивных элементов с повышенными требованиями к огнестойкости.

Высоковязкий клей ВИЛАД-40М/ПЛ, который наносят толстым слоем 1–2 мм, используют для приклеивания уголков, планок, замыкающих профилей в конструкциях из разных материалов.

Конечные свойства таких сэндвич-панелей, из которых изготавливают потолки, стены, полы и двери автофургонов, во многом зависят от способа соединения слоев, вида клея и толщины клеевого шва.

Таблица - Характеристики клея ВИЛАД-40М
(ТУ 2252-156-22736960–2013)

Наименование показателя	Значение по маркам					
	Вилад-40М/10 и Вилад-40М/10СГ	Вилад-40М/20 и Вилад-40М/20СГ	Вилад-40М/40 и Вилад-40М/40СГ	Вилад-40М/60 и Вилад-40М/60СГ	Вилад-40М/90 и Вилад-40М/90СГ	Вилад-40М/ПЛ и Вилад-40М/ПЛСГ
Внешний вид: компонент А	Однородная паста бежевого цвета. При хранении допускается наличие осадка.					
компонент Б	Однородная жидкость коричневого цвета.					
Плотность компонента А	1,65 г/см ³					
Плотность компонента Б	1,20 г/см ³					
Жизнеспособность смеси 240г при температуре (23±2)°С, мин	5-15	15-30	35-50	50-65	70-90	35-50
Время открытой выдержки (при 23°С), мин	8-20	20-40	45-70	70-95	100-135	45-70
Время прессования (при 23°С), ч, не более	0,6	2,0	4,0	6,0	8,0	4,0
Вязкость динамическая компонента А при температуре 25°С, мПа·с	23 000-35 000					1 500 000 - 2 500 000
Твердость по Шору А/ Шору Д, усл.ед.	95/60					
Прочность при растяжении по ГОСТ 14236	10,0 МПа					
Прочность клеевого оединения при сдвиге по ГОСТ 14759-69: сталь/сталь алюминий/алюминий	не менее 15,0 МПа не менее 9,5 МПа					

Динамические и другие механические свойства клея оказывают решающее влияние на свойства всей слоистой конструкции. Такие сэндвич-панели используют в сложнейших конструкциях, в том числе,

в водных и наземных транспортных средствах, для которых снижение массы имеет большое значение. Из результатов проведенных испытаний разработанных клеев ВИЛАД-40М, ВИЛАД-40М/ПЛ, ВИЛАД-40М/СГ установлено, что отечественные материалы по адгезионной прочности соединений металлов (алюминиевого сплава, оцинкованной стали) и фанеры находятся на уровне лучших зарубежных аналогов: Кестопур, Корапур, Макропласт.

Для определения возможности использовать отечественные ПУ-клеи типа ВИЛАД-40М в производстве транспортных средств, работающих в условиях Арктики, были изготовлены образцы соединений с клеем ВИЛАД-40М из материалов, которые используют при изготовлении сэндвич-панелей для автофургонов [2]. Результаты испытаний на сдвиг этих образцов подтвердили работоспособность клеевых соединений с клеем ВИЛАД-40М при температурах от -60 до +80 °С.

Разработанный отечественный клей в настоящее время успешно используется для склеивания элементов в машино-, судо- и вагоностроении.

Литература

1. Склеивание в машиностроении: Справочник в 2 т. / Под общ. ред. Г.В. Малышевой. Т.1. М.: Наука и технологии, 2005 - 544 с.
2. Петрова А.П., Шарова И.А., Лукина Н.Ф., Бузник В.М. Возможности применения клеев в Арктических условиях // Клеи, герметики, технологии - 2015. № 7. - С. 10–15.

Исследование свойств универсального состава для склеивания и герметизации металлических и неметаллических материалов

***С.А. Федотов, Е.В. Махова, М.И. Чумаков,
Л.А. Кондратьева (mailto:mailbox75@vniia.ru)
ФГУП ВНИИА имени Н.Л. Духова, г. Москва***

На промышленных предприятиях применяются герметизирующие составы различного назначения. Поскольку в одном узле изделия может выполняться как склеивание, так и герметизация материалов различной природы, то представляется технологичным подбор универсального состава для склеивания и герметизации металлических и неметаллических материалов без применения подслоя. Посредством литературного поиска для исследования выбран герметик ТКС-ГТ

российского производства с максимальной рабочей температурой +300°C. Производителем представлено описание некоторых свойств, которых недостаточно для внедрения материала в промышленное использование, поэтому проводилось изучение характеристик ТКС-ГТ для сравнения с применяемыми в производстве материалами аналогичного назначения.

Методом ИК-Фурье спектроскопии установлено, что герметик ТКС-ГТ представляет композицию полиамидной смолы, нитрида бора и эпоксидно-диановой смолы, модифицированной полиакрилонитрил-бутадиеновым каучуком и кремнийорганическими добавками. Средняя плотность 1,09 г/см³.

Адгезионные свойства герметика ТКС-ГТ определяли без использования подслоя по ГОСТ 14760-69 и ГОСТ 14759-69. Предел прочности при отрыве в случае склеивания алюминиевого сплава марки Д16 с резиной марки НО-68-1 на основе бутадиен-нитрильного каучука составил 1,2 МПа, с резиной марки ИРП-1338 на основе силоксанового каучука - 1,1 МПа. Предел прочности при сдвиге пластин алюминиевого сплава марки Д16, склеенных между собой, составил 16,0 МПа. Для сравнения в таблице приведены адгезионные характеристики применяемых в промышленности клеев схожего назначения.

Таблица - Адгезионные характеристики клеевых материалов

Материал	Предел прочности при сдвиге Д16/Д16, МПа	Предел прочности при отрыве, МПа	
		Д16 / НО-68-1	Д16 / ИРП-1338
ТКС-ГТ	16,0	1,2	1,1
ВК-9Т	10,1	-	-
88-СА	-	1,4	-
Эласил 11-01	2,8	-	1,6

Следует отметить, что материалы бутадиен-нитрильной природы в промышленности крепят преимущественно клеем 88-СА на основе неопрена и бутилфенилформальдегидной смолы, в то время как резины на основе силоксановых каучуков - материалами на силиконовой основе, такими как Эластил 11-01, Висксинт У1-18, Пентэласт 1143.

Установлено, что при склеивании резины ИРП-1338 герметик ТКС-ГТ проявляет адгезионные свойства, сопоставимые с клеем-

герметиком Эласил 11-01; при склеивании резины НО-68-1 – с клеем 88-СА. При склеивании пластин марки Д16/Д16 установлен высокий предел прочности при сдвиге, который практически в ~1,5 раза выше в сравнении с эпоксидным клеем ВК-9Т.

Объёмную усадку определяли согласно ГОСТ 18616-80 по изменению объёма залитой формы. Усадка герметика ТКС-ГТ составила 2,1%, что сопоставимо с усадкой других эпоксидных материалов.

Водопоглощение определяли согласно методу 1 ГОСТ 4650-2014 по изменению массы после выдержки в воде в течение 24 часов, что составило не более 0,5% и также соответствует эпоксидным компаундам.

Удельное поверхностное (ρ_s) и объёмное (ρ_v) электрическое сопротивление определяли по ГОСТ 6433.2-71, электрическую прочность (E) - по ГОСТ 6433.3-71, тангенс угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) и диэлектрическую проницаемость (ϵ) - по ГОСТ 22372-77. Установлены высокие диэлектрические характеристики герметика ТКС-ГТ: $\rho_v = 1,20 \cdot 10^{12}$ Ом·м, $\rho_s = 2,53 \cdot 10^{15}$ Ом, $\epsilon = 4,5$, $\text{tg}\delta = 0,039$, $E = 20,6$ кВ/мм. Результаты сопоставимы с данными таких диэлектриков, как эпоксидные компаунды ЭК-29 и ЭК-34.

Коррозионную агрессивность определяли согласно методу IV ГОСТ 9.902-81. Сравнение металлических образцов, контактировавших и не контактировавших с герметиком, показало отсутствие коррозионного воздействия герметика ТКС-ГТ на латунь и медь.

Химическую стойкость к статическому воздействию растворителей на герметик ТКС-ГТ определяли согласно ГОСТ 12020-72 по изменению массы образцов в ненапряженном состоянии после выдержки в течение 24 часов. В спирто-нефрасе, ацетоне и диметилформамиде (ДМФА) зафиксированы изменения физического состояния герметика ТКС-ГТ - набухание и растрескивание образцов по периметру. Установлена стойкость герметика ТКС-ГТ к воздействию этанола, нефраса и минерального масла.

Таким образом, герметик ТКС-ГТ проявляет высокие адгезионные свойства при склеивании металлов марки Д16, при этом прочность при отрыве алюминиевого сплава марки Д16 и резин на основе силоксановых и бутадиен-нитрильных каучуков сопоставима с клеями, которые применяются в промышленности. Учитывая также и высокие диэлектрические характеристики, герметик ТКС-ГТ можно рассматривать в качестве материала расширенного профиля.

Склеивающие композиции оптического назначения на основе (мет)акриловых мономеров

*И.А. Шалагинова, П.В. Корниенко, К.В. Ширшин
АО «НИИ полимеров», г. Дзержинск*

Поликарбонат (ПК) находит широкое применение в качестве элемента многослойного остекления. При его склейке традиционными заливочными композициями, содержащими низшие алкил(мет)-акрилаты (C₁-C₄) наблюдается значительное снижение светопропускания, что объясняется поверхностной кристаллизацией ПК [1,2]. В связи с этим актуальной задачей стало исследование влияния природы и концентрации ряда (мет)акриловых эфиров на оптические свойства ПК.

Показано, что для всех исследуемых мономеров (мет)акрилового ряда (в том числе и циклосодержащих) присутствует тенденция увеличения показателя степени набухания с ростом температуры.

Установлено, что наименьшее воздействие на ПК оказывают (мет)акриловые эфиры с длиной спиртового радикала в сложноэфирной группе C₇ и более (например, гептилакрилат, 2-этилгексил-акрилат (2-ЭГА), а также циклогексилметакрилат (ЦГМ).

Показано, что применение системы мономеров метакрилат-акрилат в различном соотношении дают возможность тонкого регулирования температурно-деформационных параметров клевого слоя. Так, в системе ЦГМ-2ЭГА жесткий циклический метакрилат (T_{ст.}+110⁰С) придает прочностную составляющую, тогда как алкил-акрилат (T_{ст.} - 70⁰С) – эластичность.

Установлено, что применение системы ЦГМ-2ЭГА позволяет получать склеивающие композиции со значением светопропускания не ниже 70% и временем отверждения не более 4 часов.

Литература

1. Jankowski P. Polyethyleneimine coating renders polycarbonate resistant to organic solvents [Текст]/ P. Jankowski, D. Ogonczyk, P. Lisowski , P. Gar-stecki // Lab Chip - 2012 -V.12. P. 2580-2584.
2. Пат. 2050392 РФ, МПК С09J4/02 Клеевая композиция для изготовления слоистых изделий из поликарбоната и полиметилметакрилата / Кошелева А.Ф., Марохонова З.Г.; (опубл. 20.12.1995) Б.И. 35.

2К ЭП-ПУ клей компании «ХОМА» для фиксации толстослойных резиновых покрытий

*Ю.Н. Шурыгина, В.В. Соколова, Н.А. Давыдова (careva-n@homa.ru)
Компания «Хома», г. Дзержинск*

Компания Хома старается идти в ногу со временем и отвечать на актуальные запросы рынка в области клеевых материалов. На данный момент при устройстве различных спортивных объектов набирает популярность инновационное современное спортивное покрытие фирмы «Mondo». Фирма «Mondo» – самый известный в мире производитель покрытий беговых дорожек. Она является официальным поставщиком покрытия для Олимпийских Игр и легкоатлетических чемпионатов. Покрытия Sportflex изготавливаются из полиизопреновой резины и имеют два слоя. Нижний подстилающий слой представляет собой специальную направленную ячеистую структуру, которая оптимально поглощает толчки и удары, и разработана в соответствии с биомеханическими требованиями для улучшения результатов атлетов.

Для таких сложных толстослойных ячеистых покрытий на российском рынке представлен единственный импортный клей. В связи с ориентацией компании «Хома» на потребность рынка и запросы потребителей разработка аналогового продукта стала актуальной задачей.

Главными проблемами при разработке подобного продукта стали ячеистость нижнего слоя спортивного покрытия из-за чего снижается прочность сцепления с основанием ввиду небольшой площади контакта, а также требования к высокой эластичности клеевого слоя, который также должен обеспечивать гибкость при отрицательных температурах, в связи с круглогодичной эксплуатацией покрытия.

При разработке адгезива первоначальные исследования проводили на полиуретановом 2К клее ввиду специализации одного из подразделений компании на данных продуктах. Клеевые композиции на основе ПУ обеспечивают требуемую эластичность, но прочность при расслаивании (отслаивании) резинового покрытия заметно уступает зарубежному аналогу. Полученные значения прочности при отслаивании составили 750 и 1690 Н/м, соответственно (ГОСТ 28966).

Для повышения прочности сцепления было исследовано введение различных промоутеров адгезии на основе бифункциональных силанов, включающих метоксисилановые группы и различные функциональные группы – эпокси-, amino- и меркапто-. Результаты исследо-

ваний показали, что введение от 1 до 5% различных указанных добавок в 2К ПУ клей не приводит к повышению прочности сцепления спортивного покрытия с бетонным основанием.

Для обеспечения требуемых характеристик в качестве связующего для изготовления клея был выбран эпоксидно-полиуретановый полимер. Пространственно сшитый полимер, в котором оптимизировано содержание жестких эпоксидных и эластичных гидроксипуретановых фрагментов позволяет получать материалы с высокими прочностными, деформационными и адгезионными свойствами. В ходе работы была подобрана гибридная ЭП-ПУ смола на основе бисфенола А, применение которой обеспечило получение прочности при расслаивании 1750-2150 Н/м и относительного удлинения 110-140%, с сохранением гибкости при температуре до -30°C (ГОСТ 30547).

Представленный клеевой состав по своей эффективности не только не уступает, а в некоторой степени превышает характеристики зарубежного аналога. Полученный клей прошёл успешные испытания у потребителя и планируется к запуску в массовое производство к июлю 2019 г.

ДОКЛАДЫ ЗАОЧНЫХ УЧАСТНИКОВ

Влияние нефтеполимерных смол и наполнителей на свойства неотверждаемых герметиков на основе бутадиен-нитрильного каучука

*А.Р. Ахмедгораева (a_akhmedgoraeva@mail.ru), А.А. Стыценков,
Р.Ю. Галимзянова, Ю.Н. Хакиимуллин*

Казанский национальный исследовательский технологический университет

Бутадиен-нитрильный каучук используется не только в резинах, но и в качестве основы в герметиках и клеях. Применяться такие композиции могут как в автомобиле- и авиастроении, так и строительстве - при монтаже и ремонте ПВХ кровель. Как правило, герметики являются высоконаполненными и включают в свой состав различные типы наполнителей, пластификаторов и других добавок.

Для получения неотверждаемых герметиков изучалась возможность использования нефтеполимерных смол (НПС) следующих марок: LESTAC H9100, SH-C100, SH-110 (Shenghongchem, Китай),

Nikorez R1100S, Nikorez A1100S, Nikorez C1100 (Kolon Industries, Корея) и «Шинпласт» (ООО «Русхимпром», Россия), – а также наполнителей: карбонат кальция марок Omyacarb 5КА (негидрофобизированный) (средний размер частиц = 5 мкм), мел МТД-2 (средний размер частиц = 20 мкм), каолин КР-1 (средний размер частиц = менее 20 мкм).

В результате проведенных исследований установлены основные закономерности влияния соотношения нефтеполимерных смол и наполнителей на физико-механические свойства и адгезионную прочность методом отслаивания при 90° от кровельной ПВХ мембраны.

Вследствие своей природы (соотношения ароматических и алифатических структур, молекулярной массы и т.д.) НПС оказывают различное влияние на физико-механические характеристики герметиков. Было установлено, что все смолы снижают прочность при разрыве неотверждаемых герметиков. По эффективности повышения прочности при отслаивании НПС можно расположить в ряду Шинпласт > SH C110 > SH C100, R1100S, A1100S > C1100, SH 9100. Следует отметить, что смена характера разрушения адгезионного соединения с адгезионного на смешанный наблюдалась лишь при использовании НПС марок «Шинпласт» и SH C110. Поэтому в качестве добавки повышающей адгезию была выбрана смола «Шинпласт».

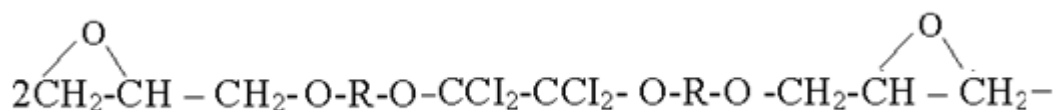
Для герметиков строительного назначения в качестве наполнителя чаще всего применяется карбонат кальция (мел), что обусловлено его доступностью, низкой стоимостью и получением с его использованием композиций с требуемыми свойствами. Однако, возможно использование и других наполнителей, либо их комбинаций для придания герметикам специфических свойств.

Установлено, что введение минеральных наполнителей приводит к монотонному увеличению прочности при разрыве. По эффективности повышения прочности при разрыве наполнители можно расположить в ряду МТД-2 > Каолин > Omyacarb 5 КА. Установлено, что увеличение наполнения приводит к снижению адгезии, при этом изменяется характер разрушения со смешанного на адгезионный у композиций содержащих каолин и карбонат кальция Omyacarb 5 КА. В случае использования мела МТД характер разрушения оставался смешанный или изменялся на когезионный на всем исследуемом интервале содержания наполнителя. Результаты проведенных исследований позволили оптимизировать состав герметизирующей композиции на основе бутадиен-нитрильного каучука.

Адгезивы для заливочных компаундов на основе гексахлорэтана

*С.М.Балаева, Д.А.Беева (d.beeva@mail.ru), А.А.Беев
Кабардино-Балкарский государственный университет
им. Х.М. Бербекова, г. Нальчик*

Эпоксидные полимеры и компаунды широко используются в радиотехнике, электронике, машиностроении, а также в строительстве. Получены и исследованы галогенсодержащие эпоксидные олигомеры с низкой вязкостью для получения новых огнестойких адгезивов. В качестве одного из реагентов выбран гексахлорэтан (ГХЭ) - побочный продукт производства четыреххлористого углерода, что позволит решить проблему утилизации четыреххлористого углерода. Общая формула синтезированных полимеров:



где R – остатки дифенолов: 2,2-ди-(4-оксифенил)пропан (ДФП); 2,2-ди-(4-оксифенил)сульфон (ДОДСФ); 1,3-диоксибензол (РЗЦ); 1,4-диоксибензол (ГХ). Полученные олигомеры хорошо растворимы в толуоле, ацетоне, хлорбензоле.

Результаты исследований адгезионной прочности синтезированных галогенсодержащих олигомеров приведены в таблице, где значения разрушающего напряжения эпоксидных полимеров измерены методом сдвига после склеивания стальных и алюминиевых пластин олигомерами, отвержденными различными отвердителями. Как видно, адгезионная прочность на стальных пластинках выше, чем на алюминиевых пластинах, что согласуется с известными литературными данными [1].

В результате исследований установлено, что разрушающее напряжение при сдвиге уменьшается в ряду РЗЦ + ГХЭ > ГХ + ГХЭ > ДФП + ГХЭ > ДОДСФ + ГХЭ, т.е. адгезионная прочность растет с уменьшением молекулярной массы. Это можно объяснить тем, что с увеличением молекулярной массы уменьшается эпоксидное число, что приводит к уменьшению адгезионной прочности.

Более высокая адгезионная прочность эпоксидных олигомеров с меньшей молекулярной массой может быть частично объяснена реологическими свойствами жидких смол. Если разрушающее напря-

жение для эпоксидного полимера на основе резорцина (жидкий олигомер) составляет 16,8 МПа, то для эпоксидного полимера на основе диоксидифенилсульфона (порошкообразный олигомер) равно 12,4 МПа, что можно объяснить большей текучестью первого олигомера.

Таблица - Адгезионная прочность хлорсодержащих эпоксидных полимеров

ЭПС на основе	Адгезионная прочность, МПа, с отвердителями			
	ДАДФМ	ДЭТА	ДАДФС	ИМТГФА
ДФП + ГХЭ	15,3/14,7	13,8/12,4	12,6/11,6	14,5/14,4
ДОДФС+ ГХЭ	12,4/12,0	11,5/10,9	11,0/10,7	11,9/11,2
РЗЦ + ГХЭ	16,8/15,8	15,4/14,7	13,7/12,4	12,5/11,3
ГХ + ГХЭ	15,8/14,5	15,0/13,8	12,4/12,0	12,7/12,4
ЭД-16	15,9/14,7	-	-	-

Примечания. 1. в числителе - адгезионная прочность, полученная на стальных пластинках; в знаменателе— на алюминиевых пластинах. 2. ДАДФМ - диаминодифенилметан; ДЭТА - диэтилентриамин; ДАДФС - диаминодифенилсульфон; ИМТГФА – изометилтетрагидрофталевый ангидрид.

Содержание в молекуле эпоксидного полимера полярных атомов хлора, вероятно, также способствует увеличению межмолекулярных сил воздействия на границе металл - полимер.

По результатам исследований можно сделать вывод, что адгезионная прочность носит адгезионно-когезионный характер [2,3]. Полученные олигомеры обладают хорошими адгезионными показателями и могут быть использованы в качестве термо- и огнестойких адгезионных материалов.

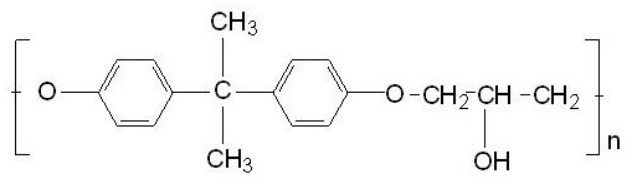
Литература

1. Лигидов М.Х., Козлов Г.В., Беев А.А Гомогенная и негетогенная кинетика отверждения галогенсодержащих эпоксиполимеров // Изв. Вузов. Сер. Химия и хим. технология - 2001 - Т.44. Вып.3. С. 27-30.
2. Берлин А.А., Васин В.Е. Основы адгезии полимеров. - М.: Химия - 1969.
3. Gordon I.L. In: Adhesion and adhesives. V.I. // Ed. By Petrik R.L. - Marcel Dekker - 1967. 269 p.

Клеевые материалы на основе полигидроксиэфиров

*Д.А.Беева (d.beeva@mail.ru), С.М.Балаева, А.А.Беев
Кабардино-Балкарский государственный университет
им. Х.М. Бербекова, г. Нальчик*

Многокомпонентность терморективных клеев и связующих, их ограниченная жизнеспособность, длительность процесса отверждения, сложность утилизации брака и отходов переработки, наличие растворителей при переработке вызывают необходимость разработки термопластичных клеевых материалов [1]. В этом отношении практический и научный интерес вызывают полигидроксиэфиры - линейные термопластичные простые полиэфиры, содержащие свободные вторичные гидроксильные группы и имеющие строение:



где $n = 20-80$

Наличие полярных гидроксильных групп в полимерной цепи, как сообщалось ранее [2,3], должно обеспечить высокую клеящую способность.

Были исследованы полигидроксиэфиры на основе 4,4'-диоксидифенилпропана, 4,4'-диоксидифенилсульфона, 1,1-ди-хлор-2,2-ди(4-оксифенил)этилена в качестве клеящего термопластичного материала для медных, стальных, алюминиевых подложек. На рис. 1-3 приведены зависимости прочности клеевых соединений металл-адгезив-металл при 20°C от молекулярной массы. Как видно, зависимости имеют экстремальный характер. Максимальные значения прочности клеевого шва достигаются при определенных значениях молекулярной массы, т.е. содержания гидроксильных групп. Для менее полярного полигидроксиэфира на основе 4,4'-диоксидифенилпропана этот максимум достигается при более высоких значениях приведенной вязкости, чем для полигидроксиэфиров, содержащих полярные группировки $\text{O}=\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}$, $>\text{C}=\text{C}\text{Cl}_2$.

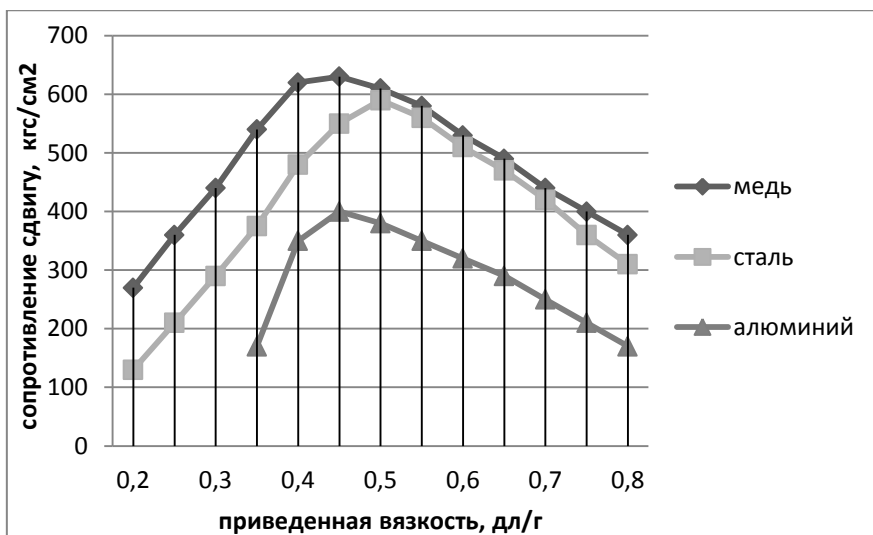


Рис.1. Зависимость прочности на сдвиг полигидроксиэфира на основе ДОФП от приведенной вязкости

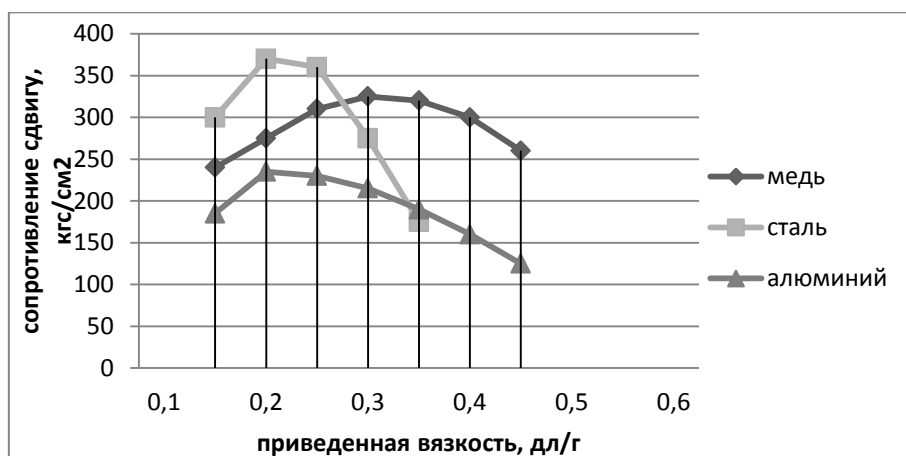


Рис.2. Зависимость прочности на сдвиг полигидроксиэфира на основе ДОДФС от приведенной вязкости

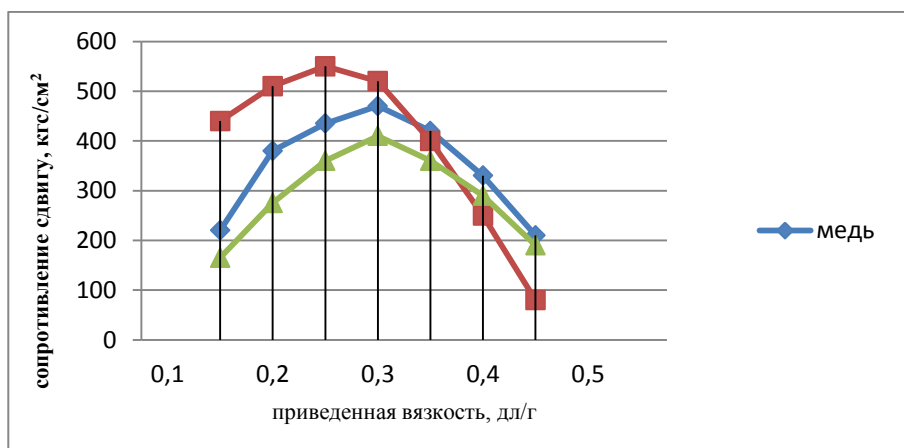


Рис.3. Зависимость прочности на сдвиг полигидроксиэфира на основе ДХДОЭ от приведенной вязкости.

Очевидно, это объясняется постепенным понижением подвижности сегментов макромолекул адгезива с увеличением содержания полярных групп. При этом возрастает жесткость макромолекул, снижается вероятность контакта функциональных групп полимера и субстрата.

В целом, адгезионная прочность полигидроксиэфирных клеев достаточно высока (300-600 кгс/см²). Это позволяет рекомендовать синтезированные полигидроксиэфиры к применению в качестве термопластичных клеев, не требующих отверждения.

Литература

1. Бейдер Э.Я., Петрова Г.Н. Термопластичные связующие для полимерных композиционных материалов.// Труды ВИАМ - 2015 - №11. С. 40-49.
2. Берлин А. А., Басин В. Е. Основы адгезии полимеров. - М., 1974. - 320 с.
3. Воюцкий С. С. Аутогезия и адгезия высокополимеров. - М., 1960. - 244 с.
4. Беева Д.А., Беев А.А. Полигидроксиэфиры. Новосибирск: Сибирская академ. книга - 2016 - 122 с.
5. Беева Д.А., Якокутова А.А., Беев А.А, Квашин В.А. Термопластичный клей на основе полигидроксиэфира // Клеи, герметики, технологии - 2018 - № 2. С. 8-10.

Модификация алкидных смол на основе циклогексилглицидиловых эфиров

*Р.Н.Будагова¹(rahila.budagova@mail.ru), С.Б.Зейналов¹,
И.А.Талыблы¹, Г.Х.Ходжаев²*

¹Институт катализа и неорганической химии

им. акад. М. Нагиева НАН Азербайджана, г. Баку

*²Азербайджанский государственный университет нефти
и промышленности, г. Баку*

Эпоксидные соединения являются одним из важнейших продуктов нефтехимического синтеза, которые благодаря своей химической активности находят большое практическое применение в качестве стабилизаторов и пластификаторов, эмульгаторов, бактерицидов, пенообразователей и пенопластов, смазочных средств и средств для крашения, лакокрасочных и клеевых композиций [1-4].

Эпоксидные смолы обладают рядом технически ценных свойств, таких как адгезия, эластичность, твердость, светостойкость и диэлектрические свойства. Эти свойства эпоксидных смол делают их

незаменимыми в качестве основы клеев, лакокрасочных покрытий, компаундов и армированных пластиков.

С этой целью нами был разработан процесс получения моно- и диэпоксиэфиров на основе циклопентанола и эпихлоргидрина (ЭХГ). В ходе исследования были установлены оптимальные условия проведения реакций - мольное соотношение спирт: ЭХГ=1:2, температура 55-60°C, катализатор эфират трехфтористого бора в количестве 0,01% по отношению к ЭХГ.

На второй стадии процесса получения эпоксиэфиров была осуществлена реакция дегидрохлорирования моно- и дихлоргидриновых эфиров спиртов щелочью в среде растворителя серного эфира при температуре 30-35°C и времени 5-6 ч.

Состав и строение синтезированных хлоргидриновых и эпоксиэфиров установлены ^1H и ^{13}C ЯМР и ИК-спектроскопией, элементным анализом, а чистота соединений - ГЖХ анализом.

Синтезированные моно- и диглицидиловые эфиры были использованы в качестве модификатора алкидных олигомеров, которые являются связующими для лакокрасочных материалов. Для апробации возможного использования циклогексилглицидиловых эфиров вначале был синтезирован пентафталевый алкидный олигомер на основе соевого масла (50%) по следующей технологии:

1. алкоголиз соевого масла пентаэритритом;
2. полиэтерификация полученного продукта фталевым ангидридом до получения кислого олигоэфира;
3. взаимодействие кислого олигоэфира с циклогексилглицидиловым эфиром до получения олигоэфира с низким содержанием свободных карбоксильных групп.

Параллельно синтезировали серийный пентафталевый алкидный олигомер ПФ-053 Н по традиционной технологии:

1. алкоголиз соевого масла пентаэритритом;
2. взаимодействие алкоголизата до получения олигоэфира с кислотным числом менее 20 мг КОН/г.

На основе синтезированных алкидных олигомеров были составлены лаковые композиции, изготовлены покрытия и определены их физико-механические свойства. Применение циклогексилглицидиловых эфиров дали положительные результаты в части интенсификации процесса в 2 раза (7 часов против 15 часов) и снижение энергоемкости синтеза алкидных олигомеров до 130-150°C против 200-255°C. Кроме того, синтезированные алкидные олигомеры, моди-

фицированные циклогексилглицидиловыми эфирами, обладают пониженной вязкостью в органических растворителях (33 против 68), имея при этом идентичные пленкообразующие свойства в сравнении с серийными алкидными смолами. Покрытия на основе опытного образца имеют отличные декоративные свойства - розлив и блеск.

Таким образом, синтезированные моно- и дицилогексил-глицидиловые эфиры являются перспективными мономерами для использования их при синтезе алкидных олигомеров в лакокрасочной промышленности как с точки зрения интенсификации технологии синтеза, так и возможности изготовления экологически чистых лакокрасочных материалов с высоким содержанием нелетучих веществ. Дицилогексилглицидиловые эфиры могут быть использованы как мономеры при производстве термостойких полимеров.

Литература

1. Еселев А.Д. Эпоксидные смолы: вчера, сегодня, завтра / А.Д.Еселев, В.А. Бобылев // Лакокрасочная промышленность - 2009, - № 9, С. 12-16.
2. Зейналов С.Б. Эфиры алициклического ряда / С.Б.Зейналов // Баку: Елм, - 1999, -222 с.
3. Зейналов С.Б. Эпихлоргидрин / С.Б. Зейналов, Т.М. Кязымова // Баку: Елм. - 2001 - 188 с.
4. Зейналов С.Б. Синтез эпоксиэфиров нафтенового ряда / С.Б. Зейналов, Р.Н. Будагова // Процессы нефтехимии и нефтепереработки - 2007 - № 3, С. 23-26.

Полиакрилаты с регулируемым показателем преломления, получаемые методом «живой» радикальной полимеризации

*Е.В. Ваганов, Е.О. Перепелицина, В.П. Грачев,
С.А. Курочкин (oligo@icp.ac.ru)*

Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка

Радикальная полимеризация с обратимой передачей цепи (ОПЦ или RAFT) по механизму присоединения-фрагментации дает широкие возможности для контролируемого синтеза различных полифункциональных полимеров заданного состава, строения и молекулярно-массового распределения. В частности, развитие данного метода позволяет синтезировать композиционно-однородные сополимеры с регулируемым в широких пределах показателем преломления, которые могут находить применение в качестве клеев и герметиков.

В данной работе получены сополимеры н-бутилакрилата и стирола (95:5 – 85:15 масс.%) методом радикальной полимеризации в присутствии ОПЦ-агента - дибензилтретиокарбоната. Исследованы кинетические закономерности синтеза сополимеров и их молекулярно-массовые характеристики. Получена калибровочная зависимость влияния звеньев стирола в составе сополимеров на их показатель преломления при разных молекулярных массах сополимеров (50000 - 100000 Да). Определены условия получения полиакрилатов с показателем преломления близким к показателю преломления полиметилметакрилата $n_D(\text{ПММА}) = 1.492$.

Работа выполнена в рамках госзадания ИПХФ РАН (№ госрегистрации АААА-А19-119041090087-4) при частичной финансовой поддержке Программы Президиума РАН «Наноструктуры» (№ госрегистрации АААА-А18-118111390034-6).

Особенности реологического поведения модифицированных битумных вяжущих

*И.В. Гордеева^{1,2} (irinavolchenko90@mail.ru), Ю.А. Наумова¹
¹ МИРЭА - Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова), г. Москва
² ФИЦ ХФ им. Н.Н. Семенова РАН, г. Москва*

Битумные материалы широко применяются в качестве связующего в гражданском и дорожном строительстве. Изучение комплекса адгезионных, реологических, термопластических свойств битума и продуктов на его основе позволяет судить об особенностях изготовления и применения данных материалов, о способности проникать в пустоты и поры, затекать в трещины, обеспечивая необходимый адгезионный контакт [1-5].

В работе был проведен качественный и количественный анализ реологических свойств битумных вяжущих в зависимости от типа модифицирующей добавки (линейный термоэластопласт Kraton D1192, радиальный ДСТ 30P-01, измельченные вулканизаты (ИВ), получаемые методом высокотемпературного сдвигового измельчения (ВСИ) и ее содержания. Было установлено, что при введении в битум бутадиен-стирольных термоэластопластов формирование пространственной сетки из макромолекул полимера [6-8] происходит при концентрации модификатора 2-3 масс.%, о чем свидетельствует наличие двух участков на кривой течения (рис.)

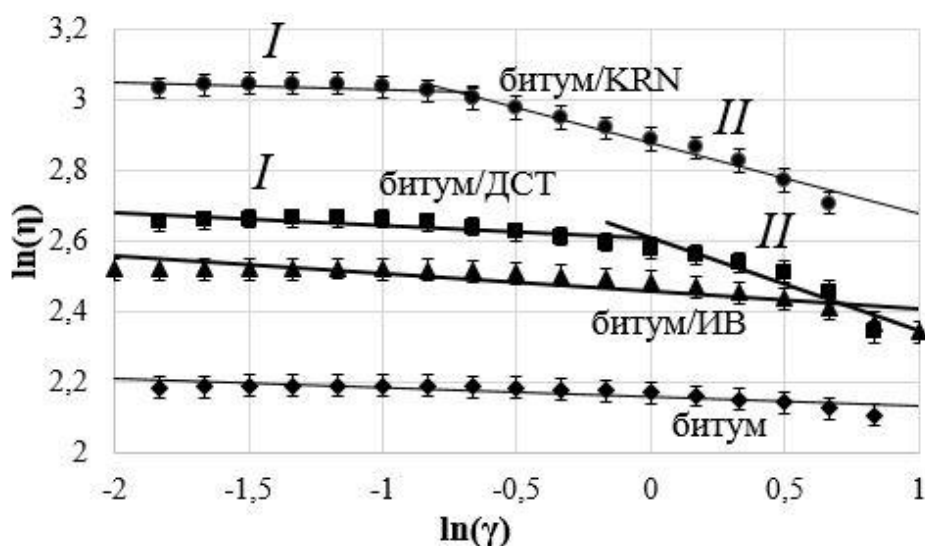


Рис. - Кривые течения модифицированных битумных вяжущих.
Содержание модификатора 3 масс. %

Модификация битума полимерами и измельченными вулканиза-
тами протекает по разным механизмам [9,10]. При введении в битум
до 7 масс. % ИВ, получаемых методом ВСИ, формируются локальные
сетчатые структуры (участок I отсутствует на кривых течения). Опти-
мальной концентрацией данного резинового модификатора является
10 масс.%, в этом случае частицы, распавшиеся в битуме до микро- и
нано фрагментов, взаимодействуют друг с другом, образуя непрерыв-
ную структурную сетку [9,11].

Литература

1. Войтович В.А. Клеи и герметики на основе битума / В.А. Войтович // Клеи, герметики, технологии - 2010 - № 5, С. 15-18.
2. Высоцкая М.А. Модифицированная битумно-полимерная мастика. Структурные особенности / Высоцкая М.А., Шеховцова С.Ю. // Научный вестник - 2017 - № 1 (11), С. 74-83.
3. Абдуллин А.И. Обзор современных установок по производству модифицированных полимерами битумных композиций / Абдуллин А.И., Емельянычева Е.А., Усманов Т.К., Марков В.Ю. // Вестник Казанского технологического университета - 2013 - Т. 16. № 2, С. 117-121.
4. Страчков К.М. Непрерывный способ производства асфальтовых смесей с дисперсным битумом / Страчков К.М. // Вестник Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Строительство и архитектура - 2008 - № 9 (28), С. 93-97.
5. Ильина Л.В., Игнатова О.А., Каткова Т.Ф. Вяжущие вещества. Материалы и изделия на их основе для дорожного строительства / Ильина Л.В., Игнатова О.А., Каткова Т.Ф. - Новосибирск - 2017 - 188 с.

6. Гохман Л.М. Битумы, полимерно-битумные вяжущие, асфальтобетон, полимерасфальтобетон: учебно-методическое пособие / Гохман Л.М. - М.: ЗАО «ЭКОН-ИНФОРМ» - 2008 - 117 с.
7. Золотарев, В.А. Битумы, модифицированные полимерами, и асфальтобетоны / Золотарев В.А. // Дорожная техника - 2009 - № 1, С. 16.
8. Галдина В.Д. Модифицированные битумы: учебное пособие / Галдина В.Д. - Омск: СибАДИ - 2009 - 228 с.
9. Никольский В.Г., Дударева Т.В., Красоткина И.А., Зверева У.Г., Гордеева И.В. и др. Разработка и свойства новых наномодификаторов для дорожного покрытия // Химическая физика - 2014 - Т 33, № 7, С. 87-93.
10. H. Soenen. The morphology of SBS modified bitumen in binders and in asphalt mix // Advanced Testing and Characterization of Bituminous Materials, London: Taylor & Francis Group, 2009.
11. Зверева У.Г. Резинобитумные композиты на основе дорожного битума и активного резинового порошка (АПДДР): получение, структура, реологические свойства, применение: дис. кан. хим. наук / Зверева У. Г.; ИХФ РАН. - М., 2016. - 149 с.

Низкомолекулярный полиэтилен - сырье для получения эффективного аппрета в полимерных композициях

*Г. Н. Гулиева (g.gulzar@mail.ru), С. Н. Аллахвердиева,
С. А. Бекташи, П. Ш. Алханов, В. Д. Джафаров
Сумгаитский Государственный Университет,
Институт полимерных материалов НАН Азербайджана,
г. Сумгаит*

Для получения полимеров с заданными свойствами используют аппретирование полимеров с малыми добавками других полимеров или олигомеров. Значительное распространение нашло введение малых количеств олигомерных и полимерных аппретов, играющих роль малодисперсных зародышей кристаллизации [1]. Кроме того, реакционноспособные олигомеры и полимеры являются эффективными аппретами, обладают высокими сорбционными и поверхностно-активными свойствами и способностью к различным превращениям, а также они активно взаимодействуют с поверхностью минеральных наполнителей и матрицами, обеспечивая при этом высокую адгезию на границе раздела фаз [2].

В связи с вышеизложенным представляет интерес аппретирование вторичного полиэтилена.

Полученные в результате композиты в зависимости от природы и количества вводимых функциональных групп могут быть использованы непосредственно для переработки конкретного изделия, а также в качестве малых добавок в качестве адгезива для получения наполненных полимерных композиционных материалов с высокими эксплуатационными, особенно адгезионными свойствами.

Учитывая большой объем производства, а также использование в промышленности и в быту полиэтилена высокого давления (ПЭВД) и вторичного ПЭВД исследовали хлорирование и далее аминирование широких ассортиментов полиэтилена для получения хлор- и аминоксодержащих производных ПЭВД. С целью выявления эффекта хлорирования и аминирования вторичного ПЭВД осуществляли в аналогичных условиях реакций хлорирования и аминирования низкомолекулярного полиэтилена (НМПЭ), являющегося побочным продуктом производства ПЭВД.

Изучено влияние скорости подачи хлора, его мольного количества, температуры проведения реакции и времени контакта на степень хлорирования отработанного полиэтилена высокого давления (ОПЭВД) и конверсию хлора и получены хлорсодержащие продукты, содержанием хлора, меняющегося в пределах 4-26%.

Установлено, что при постоянной скорости подачи хлора и оптимальном значении времени контакта с увеличением продолжительности процесса повышается степень хлорирования ОПЭВД.

Полученные хлорсодержащие полиэтилены далее аминировали с аминоксодержащими соединениями (полиэтиленполиамин, гексаметилендиамин и т.д.) позволяющие создать адгезионно-активные центры на макромолекуле НМПЭ с целью получения хлор- и аминоксодержащих поверхностно-активных адгезивов и их дальнейшего использования в соответствующих промышленных областях по назначению.

Литература

1. Джафаров В.Д., Азадалиева Г.Н., Мамедов Б.А., Эфендиев А.А. Исследование закономерностей и продуктов реакции ХНМПЭ с алифатическими аминами// Ж. хим. проблем - 2004 - № 3, С. 48-54.
2. Vrandečić Nataša, Klarić Ivka, Kovačić Tonka. Thermooxidative degradation of poly(vinyl chloride)/chlorinated polyethylene blends investigated by thermal analysis methods. // Polym. Degrad. and Stab. - 2004 - 84, N 1, P. 23-30.

Некоторые особенности метода испытаний на отслаивание

*Ю.М. Евдокимов (evdokur@mai.ru), П.В. Комраков, И.Н. Герасимова
Академия ГПС МЧС России, г. Москва*

Для оценки качества адгезионных соединений широко используется метод отслаивания, как простой и удобный для количественной характеристики адгезионной прочности тонких пленок, липких лент, клеевых соединений, систем, полученных методом налива (или окунания) растворов полимеров на жесткие подложки с последующим испарением растворителей.

Согласно государственным (отечественным и зарубежным) стандартам (ГОСТ 15140-78, ГОСТ 28966.2-91, ГОСТ 25635-83 (СТ СЭВ 2391-80), DIN 53211, ГОСТ 2818-91, DIN 53211) отслаивание пленок и покрытий от твердых жестких подложек (стекло, керамика, металлы, древесина) проводят, как правило, при углах отслаивания 90 и 180 градусов и различных скоростях отслаивания.

Сопротивление отслаиванию $A=P/v$ оценивают по отношению приложенной нагрузки (P) к ширине отслаиваемой пленки (v), которую для удобства выбирают равной 1 см (0,01 м) при нарезании (разрезании) лезвием бритвы, острым ножом или даже стеклорезом при оценке адгезионной прочности кинофотоматериалов к различным прозрачным подложкам (например, к стеклу).

При этом возникают особенности, на которые, полагаем, многие исследователи обращали внимание - при нарезании полосок вдоль длины покрытия (особенно жестких) часто визуально можно заметить, как в образующийся зазор между пленкой и подложкой проникает воздух (за счет частичного отслоения пленки от подложки вдоль длины адгезионного соединения), в том числе и за счет возникающих внутренних напряжений при нарезании полосок пленок определенной ширины (1,0 см) и усадочных напряжений, возникших при формировании покрытия на подложках, что приводит к понижению адгезионной прочности.

Учитывая, что для приготовления 1 см полоски пленки покрытия к отслаиванию часто необходимо делать два надреза вдоль длины пленки, рабочая ширина отслаиваемой пленки (которая контактирует с подложкой на расстояниях порядка молекулярных и обеспечивает истинную площадь контакта) будет меньше 1,0 см, а оцениваемая адгезионной прочностью больше, чем рассчитанная на ширину 1,0 см.

В ряде случаев ширина воздушной прослойки (отслоившихся участков пленки при разрезании) составляет 0,16 - 0,40 мм с каждой стороны разрезаемой пленки.

Следовательно, при оценке адгезионной прочности методом отслаивания необходимо контролировать «реальную рабочую ширину» отслаиваемой пленки с использованием оптических методов, планиметров, интеграторов.

При этом необходима также оценка характера нарушения адгезионного контакта (по границе контакта, по пленке или подложке, смешанного типа разрушения). И здесь использование увеличительных стекол (лупы) с 3-5-кратным увеличением не поможет установить «истину». Ведь многие ГОСТы требуют, чтобы при нарезании (разрезании) пленки покрытия на подложке она прорезалась строго до поверхности подложки, не царапая её.

Учитывая, что различные силы (взаимодействия), ответственные за адгезионную прочность (ковалентные, ионные, донорно-акцепторные, водородные связи, межмолекулярные взаимодействия, силы Казимира) для наноразмерных объектов проявляются на расстояниях 0,1 - 1,0 нм (1-10 ангстрем), добиться указанных требований с использованием острых режущих инструментов (лезвия бритв, скальпели) невозможно в принципе.

Этого нельзя добиться даже с использованием острого стилуса (иглы) атомно - силового или сканирующего туннельного микроскопов. Поэтому приходится многое переосмыслить при оценке методов испытаний на отслаивание.

Относительно применения методов оценки адгезионной прочности на отслаивание по существующим методикам, к данным по оценке адгезионной прочности на отслаивание можно относиться с большим доверием, так как они в ряде случаев были даже заниженными.

С другой стороны, сопротивление отслаиванию, равное 1,0 кгс/см (около 10 Н/см), соответствовало качественному адгезионному соединению, и многие такие соединения могли отбраковываться, хотя с учетом реальной рабочей ширины вполне могли пройти контроль качества. Особенно это касается адгезионных соединений, эксплуатируемых в электронной и авиационной промышленности (изготовление печатных схем, оптических авиационных прицелов).

Синтез *n*-аминосалицилата олигогексаметиленгуанидина и его химическое взаимодействие с эпоксидными олигомерами

***Жаворонок Е.С. (zhavoronok_elena@mail.ru)¹, Сенчихин И.Н.²,
Седишев И.П.¹, Косакович Е.О.¹***

¹ МИРЭА - Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова), г. Москва

² ИФХЭ РАН, г. Москва

Из промышленно выпускаемого гидрохлорида олигогексаметиленгуанидина (ОГМГ) с $M_n=950$ г/моль и средним числом разветвлений на молекулу 0.47 экв/моль (Фарма-Покров) синтезирован *n*-аминосалицилат ОГМГ.

Полученный продукт выделен, очищен переосаждением и охарактеризован методами ^1H и ^{13}C ЯМР.

Методом ИК-спектроскопии исследовано химическое взаимодействие между синтезированным *n*-аминосалицилатом ОГМГ и диановым эпоксидным олигомером (ЭО) Epikote 828 ($M_n=376$), причем особое внимание уделено реакции аминогрупп амино-салицилатного фрагмента и эпоксидных групп ЭО.

Оценена скорость химического взаимодействия *n*-аминосалицилата ОГМГ и ЭО.

Полученный аддукт вводили в исходный ЭО Epikote 828 и отверждали стехиометрическим количеством отвердителя - олигооксипропилендиамина Jeffamine D-230 ($M_n=230$) при 60°C. В результате получили прозрачные бесцветные эластичные пленки.

Методами дифференциальной сканирующей калориметрии и динамического механического анализа определены температура стеклования и механические свойства (модуль упругости, модуль потерь и тангенс угла механических потерь) пленок с различным содержанием аддукта.

Полученные пленки планируется использовать в качестве основы покрытий по металлам, обладающей повышенной биоцидной активностью.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (Проект №18-08-01252).

Актуальные вопросы развития автоматизированных технологий адгезивной сборки многослойных изделий переменного сечения

А. В. Игнатов, Р. М. Субханкулов (subtem@rambler.ru)

МГТУ имени Н. Э. Баумана, г. Москва

Многочисленные исследования в области создания конструкций из полимерных композиционных материалов свидетельствуют о том, что их преимущества могут быть выгодно использованы при изготовлении наиболее ответственных изделий, к которым предъявляются высокие требования по прочности, надежности, ресурсу, весовому качеству. К таким изделиям относятся: лопасти вертолетов, лопасти турбин, гребные винты судов, корпуса, силовые элементы [1].

Несмотря на значительные конструктивные различия указанных изделий, технологические процессы их изготовления имеют схожую структуру, и содержат два основополагающих и взаимосвязанных этапа: сборку многослойной заготовки и ее формование [2]. В современном производстве, вне зависимости от назначения изделия, более чем в 95% случаев сборка многослойной заготовки осуществляется вручную.

Многочисленные попытки механизировать и автоматизировать процесс сборки многослойной заготовки предпринимались уже во второй половине прошлого века, но до сих пор автоматизированное оборудование по выкладке изделий из полимерных композиционных материалов не получило широкого распространения из-за ограниченных технологических возможностей [3].

Имеющиеся комплексы по намотке или выкладке с использованием специальной головки с прижимным роликом, оказываются неэффективными, так как имеют значительные технологические ограничения на получаемые профили. Так, при намотке возможно получение исключительно профилей близких к окружности. При выкладке с использованием жесткого ролика невозможно получить скругления, переходы малых радиусов, имеющих определяющее значение при изготовлении изделий переменного сечения [4]. В современном высокотехнологичном машиностроении востребованы технологические решения, позволяющие изменить контактный процесс выкладки предварительно пропитанного упрочняющего волокна, и развивать бесконтактные методы выкладки.

В целях технологического обеспечения машиностроительного производства при сборке многослойных изделий переменного сечения авторами развивается направление сборки с использованием горячей направленной струи воздуха. Оригинальная запатентованная технология по применению горячей направленной струи воздуха при выкладке не имеет аналогов в мире, и позволяет получать наиболее сложные профили, недоступные для имеющегося на сегодняшний день оборудования, не требует обеспечения сложной кинематики, как при выкладке роликом, позволяет расширить возможности по применению современных композиционных материалов.

Отличием описанной технологии по сравнению с аналогами является то, что в процессе выкладки к предварительно пропитанному упрочняющему материалу в зоне его контакта прикладывают усилие прижима, обеспечиваемое давлением воздушной струи, направленной на материал, а не роликом.

Имеющиеся на сегодняшний день результаты исследований технологического метода с использованием экспериментальной установки свидетельствуют о значительных резервах по развитию технологического метода при автоматизированном изготовлении наиболее ответственных композитных изделий.

Литература

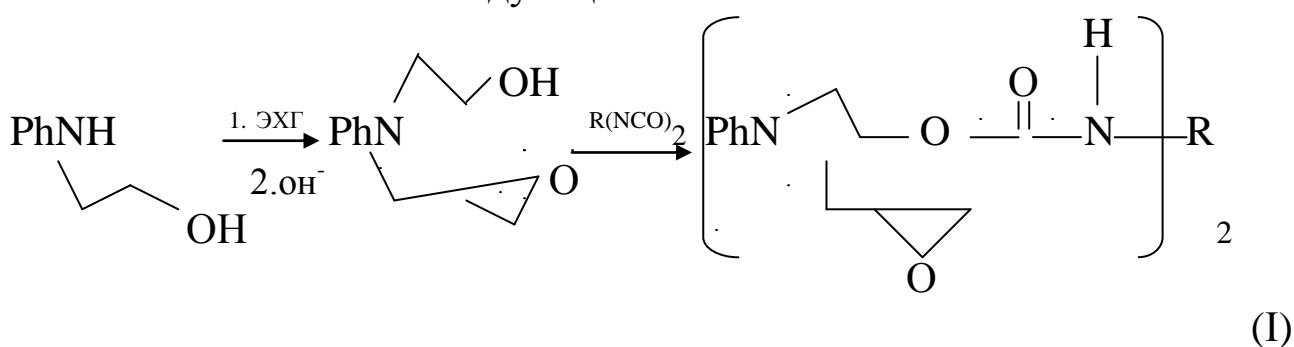
1. Субханкулов Р.М., Игнатов А.В. Разработка классификации полимерных изделий переменного сечения / Субханкулов Р.М., Игнатов А. В. // Сборка в машиностроении, приборостроении - 2018 - Т.19. - №12, С. 531-536.
2. Субханкулов Р.М., Игнатов А.В. Разработка прогрессивного технологического метода изготовления полимерных изделий переменного сечения в отечественном авиа- и кораблестроении. Современные технологии в кораблестроительном и авиационном образовании, науке и производстве: сборник докладов Всероссийской научно-практ. конф.; НГТУ им. Р.Е. Алексеева. – Нижний Новгород, 2016. С. 286-288.
3. Крыжановский В.К. Производство изделий из полимерных материалов/ В.К. Крыжановский, М.Л. Кербер, В.В. Бурлов. С-Пб.: Изд-во Профессия, 2008 - 460 с.
4. Головкин Г. С. Проектирование технологических процессов изготовления изделий из полимерных материалов/ Г.С. Головкин. М.: Химия, Колосс, 2007 - 399 с.

Эпоксиретаны на основе N-глицидил-N-(β-оксиэтил)анилина

Л. Д. Карат, В. И. Стрельцов, А. С. Калинин, О. Н. Наружная,
Е. Э. Самойлова (gosniiplast@yandex.ru)
ГП «ГосНИИпластмасс», г. Донецк

Эпоксиретановые олигомеры - эффективные модификаторы эпоксиполимеров для улучшения комплекса прочностных характеристик.

В данной работе синтезированы уретансодержащие N-глицидил-ариламины формулы I и исследованы свойства полимеров на их основе. Схема синтеза следующая:



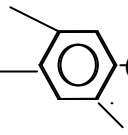
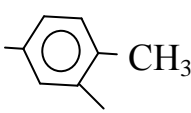
R-остаток диизоцианата —(CH₂)₆——CH₃,
ЭХГ – эпихлоргидрин

Таблица - Свойства эпоксидных композиций

№	Модификатор (R)	σ _{р.о.} , МПа		σ _{сдв.} , МПа		σ _{р.} , МПа	ε _{р.} , %
		25°С	80°С	25°С	80°С		
1	—(CH ₂) ₆ —	37,6	16,7	25,2	12,9	62,1	7,5
2	 —CH ₃	37,0	17,0	24,8	13,4	61,4	7,3
3	—	28,0	12,5	16,0	8,5	52,0	4,5

Состав композиций:

№ 1 и № 2 – ЭД-20 (80 мас.ч.) + модификатор (20 мас. ч.) + отвердитель УП 583Д;

№ 3 - без модификатора.

Режим отверждения: 25°С / 7 суток.

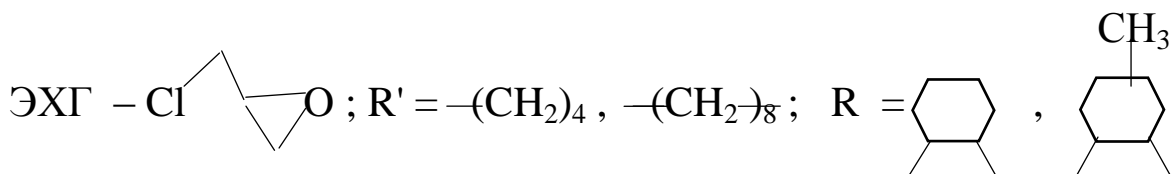
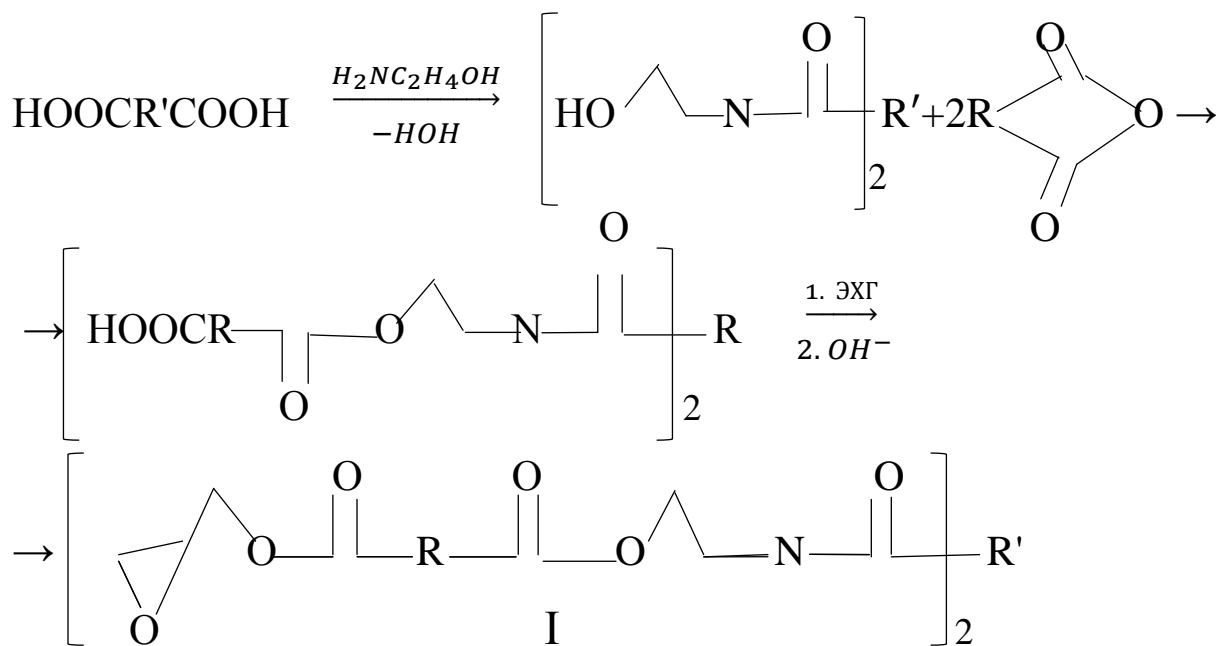
σ_{р.о.}, σ_{сдв.}, σ_{р.} - прочность при равномерном отрыве, сдвиге и растяжении соответственно; ε_{р.} – относительное удлинение при разрыве.

Сравнение физико-механических показателей свойств эпоксидных композиций, приведенных в таблице, свидетельствует о том, что применение синтезированных эпоксиуретанов в качестве модификаторов повышает прочность и теплостойкость эпоксидных композиций и позволяет использовать модифицированные составы в качестве клеев.

Глицидиловые эфиры ацилированных амидодиолов

Л. Д. Карат, В. И. Стрельцов, О. Н. Наружная, Е. Э. Самойлова
 (gosniiplast@yandex.ru)
 ГП «ГосНИИпластмасс», г. Донецк

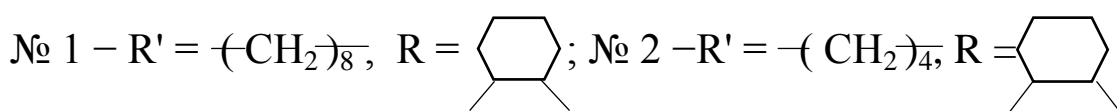
С целью расширения ассортимента реакционноспособных модификаторов эпоксидных смол синтезированы амидосодержащие диглицидиловые эфиры (I). Синтез проведен по схеме:



Динамическая вязкость синтезированных эфиров I при температуре 25°C составляет 7 ÷ 10 Па·с

Таблица - Физико-механические свойства полимеров

№	Полимер	$\sigma_{сдв}$, МПа (25°С)	$\sigma_{отр}$, МПа (25°С)	σ_p , МПа (25°С)	ε_p , %
1	I	18,3	25,1	10,3	124
2	I	16,2	23,0	9,6	118
3	ПЭФ-3АК	3,4	2,4	1,8	460
4	ЭД-20	16,0	28,0	52,0	4,5



ПЭФ-3АК - промышленный олигоэфируретанэпоксид; ЭД-20 - эпоксидиановая смола. Отвердитель - УП-583. Режим отверждения - 25°С/7 суток.

$\sigma_{сдв}$, $\sigma_{отр}$, σ_p - прочность при сдвиге, отрыве, растяжении, соответственно;
 ε_p - относительное удлинение при разрыве.

Из приведенных в таблице показателей свойств следует, что диэпоксиды строения I образуют эластичные полимеры с высоким уровнем адгезионных характеристик и могут использоваться наряду с промышленными эпоксиуретанами, например, ПЭФ-3АК, для создания модифицированных эпоксидных композиций с улучшенным комплексом свойств.

Выбор наполнителей для создания полимерных покрытий рабочего оборудования дорожных машин

***В.В. Карташова, Н.И. Баурова (nbaurova@mail.ru)
Московский автомобильно-дорожный государственный
технический университет (МАДИ)***

В процессе эксплуатации дорожных машин (ДМ), рабочее оборудование (ковши бульдозеров, лопасти и щетки снегоуборочной техники и др.) постоянно взаимодействуют со строительными материалами, влагой, агрессивными средами, и подвергаются негативным воздействиям окружающей среды [1,2]. Взаимодействие с сухими и влажными рабочими средами способствует разрушению защитных покрытий внутренних поверхностей рабочего оборудования ДМ, выполняющих

функцию «барьера» между агрессивной средой и металлом, что в дальнейшем способно привести к коррозии металла и выходу из строя рабочего оборудования [2].

Защитные покрытия для внутренних поверхностей рабочего оборудования ДМ должны обладать комплексом свойств [3,4]:

- иметь хорошую адгезию к материалу рабочего оборудования;
- обладать антиадгезионными свойствами к обрабатываемым средам (песок, грунт, снег, антигололедные реагенты и др.) - обрабатываемые материалы должны хорошо удаляться с поверхности рабочего оборудования.

Как правило, в технической литературе уделяется большое внимание обеспечению хороших адгезионных свойств покрытия к материалам рабочих органов, и практически не рассматриваются вопросы обеспечения антиадгезионных свойств покрытия к обрабатываемым средам.

Целью данного исследования является определение антиадгезионных свойств полимерных покрытий с различными типами наполнителей к грунтам с которыми наиболее часто контактируют внутренние поверхности рабочего оборудования ДМ.

Одним из перспективных способов повышения антиадгезионных свойств внутренних поверхностей рабочего оборудования ДМ является использование в качестве защитных покрытий кремнийорганических составов с различными наполнителями [4].

В данном исследовании для обеспечения покрытиям комплекса антиадгезионных свойств к обрабатываемым грунтам были выбраны следующие наполнители: тальк, слюда, графит, волластонит и кварцевая мука (концентрация 5 мас.%). В качестве основы использовался нейтральный силиконо-вый герметик «Силагерм 1041»

Для определения антиадгезионных свойств покрытия к обрабатываемым средам, образцы со всеми выбранными наполнителями прошли испытания в наиболее распространенных рабочих средах: песок строительный, сухая и сырая глина, сухая и сырая грунтовая смесь, а также сырая грунтовая смесь из песка и земли с противогололедным реагентом марки «Goodhim».

На образцы полимерных покрытий с различными наполнителями были нанесены вышеуказанные виды грунтов. После двадцатиминутной выдержки грунт сдувался с использованием воздушной пушки. Эксперимент проводился при температурах +20°C и -20°C [3].

После этого визуально оценивалось налипание грунта к поверхности образцов.

На основании полученных результатов, можно сформулировать следующие выводы:

- антиадгезионные свойства покрытий с различными наполнителями существенным образом зависят от температуры окружающей среды.

- при положительных температурах наилучшие антиадгезионные свойства к обрабатываемым грунтам (наименьшая степень налипания грунта) имеют покрытия с графитовым наполнителем и волластонитом. Наиболее сильное налипание грунта (плохие антиадгезионные свойства к обрабатываемым грунтам) имеют покрытия без наполнителя, а также с тальком, кварцевой мукой и слюдой.

- при отрицательных температурах наилучшие антиадгезионные свойства к обрабатываемым грунтам (наименьшая степень налипания грунта) имеют покрытия с тальком, графитом и слюдой. Наиболее сильное налипание грунта при отрицательных температурах (плохие антиадгезионные свойства к обрабатываемым грунтам) имеют покрытия без наполнителя, а также с кварцевой мукой и волластонитом.

Таким образом, графит является наиболее универсальным наполнителем для создания защитных полимерных покрытий внутренних поверхностей рабочего оборудования дорожных машин, обладающих антиадгезионными свойствами к наиболее распространенным обрабатываемым средам.

Литература

1. Зорин В.А., Даугелло В.А. Безопасность дорожно-строительных машин и оборудования. М.: МАДИ. 2013 - с. 192
2. Зорин В.А., Косенко Е.А. Критерии оптимизации состава комплекта машин для строительства и ремонта асфальтобетонных покрытий // Наука и техника в дорожной отрасли, - 2017 - №3(81), С. 37-39.
3. Коноплин А.Ю., Баурова Н.И. Климатическая технологичность полимерных композиционных материалов, используемых при ремонте машин // Технология металлов, - 2019 - №3, С. 44-48.
4. Карташова В.В. Баурова Н.И. Методы обеспечения антиадгезионных свойств внутренних поверхностей рабочих органов дорожных машин // Ремонт, восстановление, модернизация - 2018 - № 9, С. 17-19.

Требования к клеевым материалам, используемым для создания клеесварных соединений в условиях Арктики

*А.Ю. Коноплин, Н.И. Баурова (nbaurova@mail.ru)
Московский автомобильно-дорожный государственный
технический университет (МАДИ)*

Известно, что при разработке технологических процессов сборки и ремонта техники и выборе соответствующих материалов важнейшую роль играют условия, в которых будут проводиться ремонтные работы. Разработка и внедрение современных, надежных технологических методов сборки и ремонта машин, адаптированных для условий Арктики, является одним из приоритетных направлений развития современного машиностроения. Многие виды ремонта, например, ремонт кузовных деталей, сборка пространственных коробчатых конструкций или же устранение утечек в трубопроводах на практике в Арктике будет проводиться в полевых условиях, где нет возможности поместить технику в ангар, чтобы обеспечить выполнение ремонтных работ при плюсовых температурах. Наиболее перспективными технологиями, которые могут быть адаптированы к арктическим условиям, являются клеевые технологии сборки, в частности клеесварная технология.

Целью настоящей работы являлась оценка технологичности применения клеевых материалов при создании клеесварных соединений в условиях длительного воздействия отрицательных температур (в Арктике).

Известно, что для полимерных материалов характерна частичная или полная потеря эксплуатационных свойств при низких температурах, т.е. ограниченная морозостойкость [1,2]. Поэтому при использовании клеесварной технологии сборки в условиях Арктики следует уделять особое внимание морозостойкости используемых материалов [3].

При разработке технологического процесса клеесварки в условиях воздействия отрицательных температур, первоначально необходимо оценить степень подготовленности конструкции узла (соединения). Для проведения такой оценки необходимо сформулировать технические требования к клеям, применение которых возможно в условиях воздействия отрицательных температур. Такая оценка про-

водится на основе сравнения технологических свойств клея при комнатной и отрицательной температуре.

Основным требованием к клеевым материалам, используемым для клеесварной технологии сборки в условиях Арктики, является требование к вязкости. Установлено, что максимально допустимое повышение вязкости не должно превышать 30% от исходной величины, что соответствует увеличению вязкости клеев при достижении ими точки начала гелеобразования [4].

Следующий важный этап – приготовление клея. Установлено, что некоторые из его операций могут быть выполнены только с рядом ограничений [5]. Например, перемешивание компонентов клея в условиях воздействия отрицательных температур в принципе возможно, но при существенных ограничениях на количество приготавливаемого клея.

Также следует учитывать, что в процессе охлаждения деталей будет иметь место изменение их линейных размеров (что приведет к появлению больших погрешностей при сборке) и обледенение (что будет являться причиной потери клеями их конфигурационных свойств).

Наиболее существенное влияние, на технологию склеивания оказывает кинетика процесса отверждения. Понижение температуры приводит к замедлению скорости процессов отверждения и, как правило, при температурах ниже чем $+5^{\circ}\text{C}$ подавляющее большинство клеевых материалов полностью не отверждаются.

На примере нескольких типов изделий, отличающихся геометрическими формами, габаритами и требованиями по точности, разработаны режимы выполнения типовых технологических процессов склеивания в условиях воздействия отрицательных температур. Составлен перечень необходимых вспомогательных материалов, оснастки и оборудования в зависимости от температуры окружающей среды для следующих технологических операций: очистка поверхностей перед нанесением клея, нанесение, сборка и отверждение. Для данных технологических операций (при их выполнении в условиях отрицательных температур) приведены результаты экспериментальных исследований по оценке показателей их качества.

Таким образом, при разработке технологических процессов склеивания в условиях Арктики следует разрабатывать так называемые типовые и групповые технологические процессы, которые будут различаться между собой в зависимости от значений температур.

Литература

1. Шведкова А.К. Климатическая стойкость композиционных материалов на основе клеевых препрегов в арктических условиях / Шведкова А.К., Петрова А.П., Бузник В.М. // Клеи, герметики, технологии - 2016 - № 1, С. 19-24.
2. Петрова А.П. Возможности применения клеев в арктических условиях / Петрова А.П., Шарова И.А., Лукина Н.Ф., Бузник В.М. // Клеи, герметики, технологии - 2015 - № 7, С.10-15.
3. Лапина Н.В. Методы и стандарты по определению морозостойкости полимерных материалов / Н.В. Лапина // Все материалы. Энциклопедический справочник - 2017 - № 2, С. 65-69.
4. Коноплин, А.Ю. Выбор материалов для клеесварных соединений / Коноплин А.Ю., Баурова Н.И. // Все материалы. Энциклопедический справочник - 2014 - № 7, С. 40-44.
5. Баурова Н.И. Оптимизация параметров качества при ремонте дорожно-строительных машин по клеесварной технологии / Баурова Н.И., Коноплин А.Ю. // Ремонт, восстановление, модернизация - 2016 - № 2, С. 37-41.

Исследование процесса получения полилактида из бутилового эфира молочной кислоты

***А. В. Костромитина, Ю. А. Дружинина (drujininaj@rambler.ru),
Е. Л. Красных***

Самарский государственный технический университет

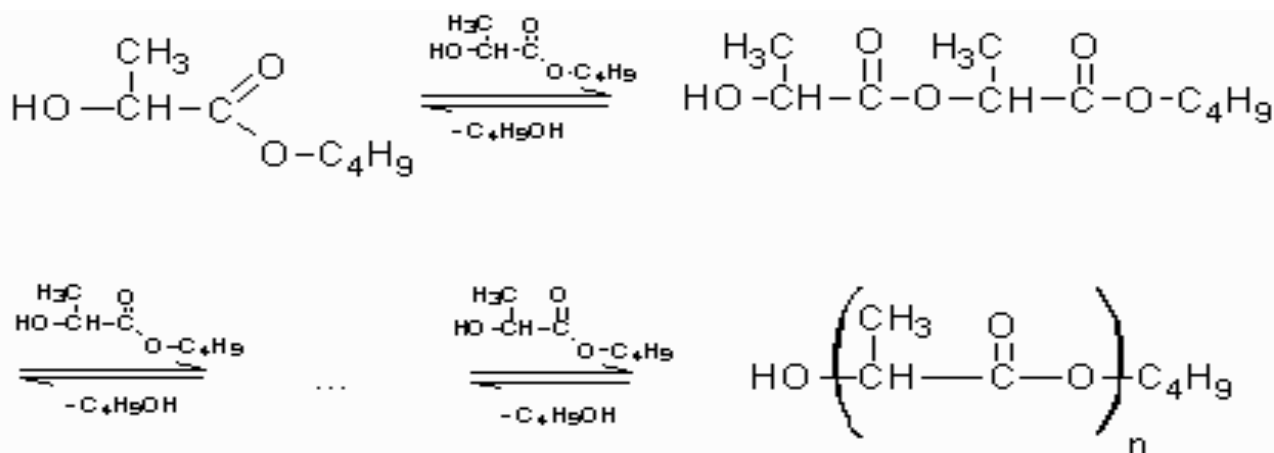
В настоящее время синтез новых биоразлагаемых полимеров и эффективных технологий является приоритетным направлением, позволяющее исключить множество проблем, связанных с использованием и утилизацией полимерных изделий. Большое внимание исследователей уделяется развитию технологии производства полилактида на основе гидроксикарбоновых кислот, в частности - молочной кислоты. Биоразлагаемые полимеры на основе полилактида являются перспективным термопластом для создания композиционных материалов и клеев-расплавов, обладающих высокими адгезионными свойствами и возможностью их биоразложения в условиях окружающей среды. [1,2].

Полилактид получают поликонденсацией молочной кислоты через стадии получения олигомера молочной кислоты с последующей полимеризацией лактида в полилактид [3]. Другим подходом получения полилактида является его синтез на основе эфиров молочной кислоты. Использование в качестве сырья эфиров позволяет исклю-

читать как технологическую стадию обработки лактата аммония серной кислотой, так и образование кислых сточных вод. Эфиры молочной кислоты могут применяться не только в качестве сырья для получения полилактида; их также направляют на получение исходной молочной кислоты высокой степени чистоты; они могут использоваться в качестве высокоэффективных биоразлагаемых «зеленых» растворителей.

Цель работы - разработка способа получения полилактида на основе бутилового эфира молочной кислоты.

Синтез проводили в две стадии в барботажном реакторе. На первой стадии получали олигомер бутилового эфира молочной кислоты, для чего в колбу загружали расчетное количество бутил лактата и обезвоженного катализатора (ацетата цинка и хлорида олова (IV)). Концентрацию катализатора варьировали от 0,5 до 5 % масс. Процесс осуществляли 6 часов при атмосферном давлении и температуре 190-200°C. Вторую стадию полимеризации проводили при остаточном давлении 15-40 мм.рт.ст. и T=85-127°C. Состав конденсата приемной колбы анализировали хроматографически.



Для полученных полилактидов были определены физико-химические свойства: кислотное число, число омыления, методом вискозиметрии определена молекулярная масса, твердость, плотность, температура плавления.

В результате проведенных исследований можно сделать следующие выводы: разработан способ и найдены оптимальные условия получения полилактида: для первой стадии процесса T=180-200°C и P=1 атм.; для второй стадии T=100-170°C при остаточном давлении около 0,09 атм.; показано, что оптимальная концентрация катализатора для процесса переэтерификации составляет 0,5-1% от загрузки исходного эфира молочной кислоты, что обусловлено временем про-

цесса и качеством получаемых продуктов. Полученные физико-химические свойства сопоставимы с полилактидом - промышленным аналогом.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 18-08-00574а).

Литература

1. Шкуренко С.И., Монахова Е.В., Байдаков Б.В и др. Полимеры из природного возобновляемого сырья / С.И. Шкуренко, Е.В. Монахова, Б.В. Байдаков // Пластич. массы - 2013 - № 11, С. 36-40.
2. Фомина Е.В., Завражнов С.А., Фомин В.А.. Синтез модифицированной полимолочной кислоты и применение ее в качестве базового термопласта биоразлагаемых клеев-расплавов / Фомина Е.В., Завражнов С.А., Фомин В.А. // Ж. прикл. химии – 2013 - Т.86. № 11, С. 1825-1830.
3. Бермешев М.В. Синтез высокопроницаемых стеклообразных полимеров / М.В. Бермешев // Тез. докл. междунар. форума «Наука будущего - наука молодых».- Севастополь - 2015 - С. 390-392.

Поливиниловый спирт как модификатор и стабилизатор красочной композиции с КФ-олигомерами

*Г. Н. Папулова (papulova_galina@mail.ru)
МГТУ «СТАНКИН», г. Москва*

КФ-смола по ТУ 2223-035-00203789-20 применяется для производства древесно-стружечных плит, фанеры, столярно-строительных изделий, склеивания деталей мебели. В качестве эластификаторов (веществ, уменьшающих хрупкость аминокформальдегидных смол) целесообразно использовать полимеры - поливиниловый спирт (ПВС) или полиакриламид (ПАА) с функциональными группами, способными к взаимодействию со смолой [1,2]. При этом достигается наибольшее улучшение эластичности аминокформальдегидных смол благодаря наличию длинных молекул полимера, соединяющих молекулы смолы с образованием агрегатов.

Нами изучено влияние ПВС в красочной композиции для декорирования пористого фаянса на агрегативную устойчивость и пропитывающую способность краски, пленкообразование и физико-химические свойства красочных покрытий.

Актуальность исследования связана с недостаточными физико-химическими свойствами красочных покрытий и технологическими свойствами краски, такими как, пропитывающая способность, кратность нанесения рисунка.

Цель исследования - изучение влияния типа КФ-смолы, керамического сорбента и присутствия ПВС на физико-химические свойства покрытий.

Были приготовлены две красочные пасты по рецептуре ЛКМ МЧ-578 на основе КФ-Ж (1) и КФ-МТ олигомеров без ПВС (с присутствием коричневого пигмента, наполнителя и глицерина) и добавлении ПВС.

Стабильность смолы КФ-Ж (1) в водном растворе больше в сравнении со смолой КФ-МТ из-за повышенного содержания метилольных групп (для КФ-Ж(1) - 19,1%; для КФ-МТ - 13,5%), которые оказывают стабилизирующее действие образованием внутримолекулярных водородных связей [3,4]. Изучено влагопоглощение и смываемость покрытий водой.

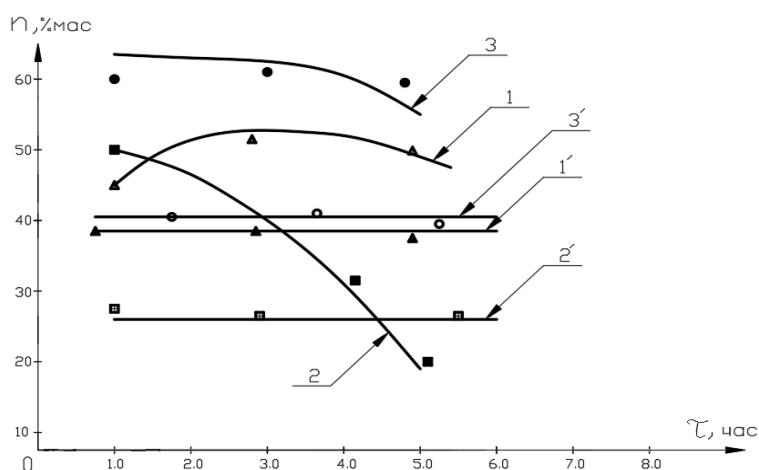


Рис. - Зависимость смываемости покрытий водой (n, мас.%) коричневого цвета на основе КФ-МТ(1,2,3) и КФ-Ж(1) (1¹,2¹,3¹) смол от времени отверждения покрытий на различных керамических сорбентах (1 - М=1,35 – каолин, кривые 1,1¹; 2 - М=1,94 – глина, кривые 2,2¹; 3 - М=3,03 – фаянс) (без ПВС)

При добавлении ПВС в красочную композицию изменяется скорость сорбции смол, пропитывающая способность, пленкообразование, физико-химические свойства красочных покрытий. Оптимизация количества ПВС требует дальнейших исследований.

Таким образом, величина сорбции смол уменьшается с увеличением в смолах свободного формальдегида, количества метилольных

групп, а скорость сорбции и пропитывающая способность возрастает. Присутствие ПВС повышает агрегативную устойчивость смол, межмолекулярный фазовый контакт в системе КФ-смола – пористый фаянс и реализует адгезионное взаимодействие, замедляя процесс пленкообразования.

Литература

1. Вирпша З., Бжезинский Я., Аминопласты. М.: Химия, 1973 - 343 с.
2. Устинова Е.Т., Воюцкий С.С. Зависимость напряжения от деформации и деформации от времени приложения нагрузки в нетканых текстильных материалах // Высокомолекул. соед. - 1965 - Т.7, № 3, С. 468 -473.
3. Папулова Г.Н. Изучение влияния физико-химических свойств и структуры карбаминоформальдегидных олигомеров на свойства лакокрасочных покрытий на керамических поверхностях // Лакокрасочные материалы и их применение. - 2017 - № 7-8, С. 44-46
4. Папулова Г.Н. Автореф. канд. дисс. М. ГИПИ ЛКЦ, 1987.

Исследование адгезионной прочности полимер-песчаного композита и древесины

***Т. Н. Стородубцева (tamara-tns@yandex.ru), А.А. Аксомитный
Воронежский государственный лесотехнический
университет им. Г.Ф. Морозова***

В различных областях промышленности и техники все шире используются высокопрочные композиционные материалы. Успешная их эксплуатация - передача усилий, интенсивное нагружение и более полное использование свойств наполнителя возможны при надежной связи между компонентами, обеспечиваемой только в случае достаточной адгезионной прочности в системе связующее-наполнитель. Поэтому вопросы адгезии связующего к наполнителю, интенсификации и направленного регулирования адгезионного взаимодействия имеют первостепенное значение при создании древесно-полимерных композиционных материалов.

Характеристикой прочности адгезионного соединения служат прочностные показатели, например, сопротивление раздиру и разрыву, предел прочности при изгибе и растяжении и т.д.

Древесно-полимерный композиционный материал представляет собой, прежде всего, смесь различных природных (целлюлоза, лигнин

и др.) и синтетических полимеров (полиэтилен, полипропилен, полиэтилентерефталат и др.).

Для определения адгезионной прочности в системе связующее - наполнитель были изготовлены специальные образцы (ГОСТ 16483.5-70) для испытаний на скалывание. Была выбрана древесина трех пород: сосна, береза и дуб. В качестве полимерной составляющей использовался полимер-песчаный композиционный материал (ППКМ), основными компонентами которого являются песок, древесные отходы и полиэтилентерефталат [1-3]. Эксперименты проводились на разрывной машине ЦДМ-10 с применением специального приспособления для установки образца. Так как полимерная матрица обволакивает образец со всех сторон, было принято решение сплавлять древесный образец и полимерную матрицу таким образом, чтобы можно было прикладывать разрушающую нагрузку вдоль и поперек древесных волокон [4].

Величина адгезии покрытия к древесному сердечнику σ_A определяет то, как композиционный материал сопротивляется механическим воздействиям. Для изучения влияния σ_A на прочностные свойства композита провели серию компьютерных экспериментов, в которой изменяли σ_A от 0 до 16 МПа с шагом 2 МПа.

При величине адгезии более 8 МПа покрытие прочно соединено с древесным сердечником, разрушение покрытия происходит одновременно с разрушением всего образца ($\sigma_A > 8$ МПа). Следовательно, при производстве древесины и ДППК с полимер-песчаным покрытием необходимо обеспечивать величину адгезии покрытия не менее 8 МПа.

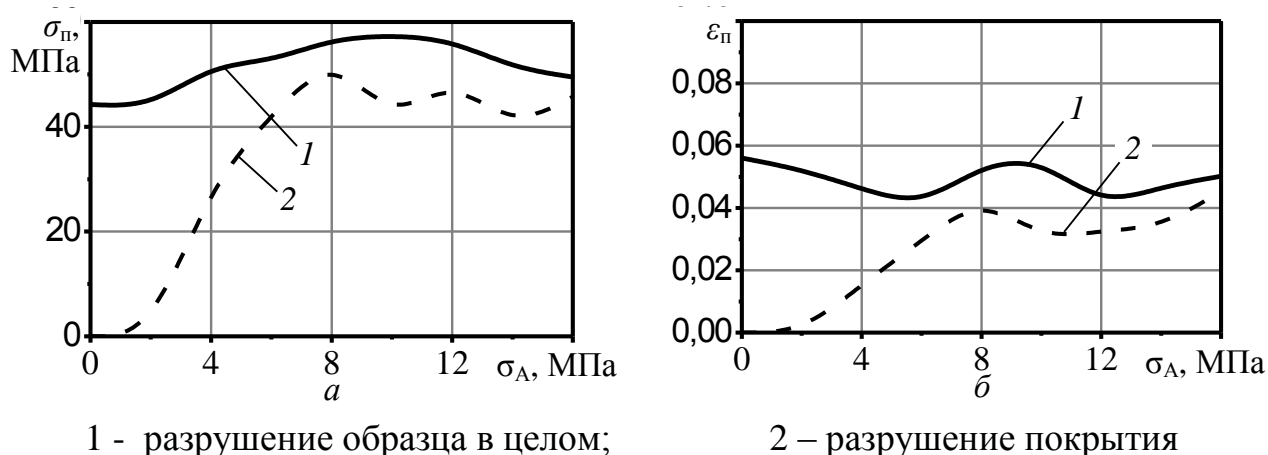


Рис. - Влияние величины адгезии σ_A между древесиной и полимер-песчаным покрытием на предел прочности σ_{II} при испытании на изгиб и предельную относительную деформацию ϵ_{II}

Установлено влияние древесного наполнителя на ударную вязкость и износостойкость ДППК. С увеличением концентрации древесного наполнителя износостойкость материала уменьшается менее чем в 1,5 раза, если древесный наполнитель контактирует с абразивной поверхностью, а ударная вязкость повышается вдвое.

Любая система связующее-наполнитель характеризуется не только величиной адгезии, но и типом нарушения связи между компонентами, т.е. характером разрушения. Вопрос о характере разрушения имеет не только теоретический, но и большой практический интерес [5,6].

Из результатов испытаний на скалывание вдоль и поперек волокон следовало, что адгезия древесины к полиэтилентерефталату очень низкая. Лучшими показателями адгезии древесина-полимер при скалывании вдоль и поперек волокон обладают, соответственно, сосна и дуб. Для улучшения адгезионной прочности было принято решение модифицировать наполнитель. В качестве модификатора использовали 40%-ный раствор глиоксаля [7].

Глиоксаль - $C_2H_2O_2$ - диальдегид щавелевой кислоты содержит две альдегидные группы. Помимо неплохих гидрофобизирующих свойств [7,8], глиоксаль способен улучшать адгезию разнородных материалов. Для следующего испытания были подготовлены образцы, аналогичные ранее описанным, с одной лишь разницей - древесина предварительно обрабатывалась 40%-ным раствором глиоксаля.

Результат оказался более чем удовлетворительным - показатели адгезии существенно возросли. Результаты численного сравнения повышения адгезионной прочности приведены в таблице.

Таблица - Результаты испытаний на скалывание соединения полимер-древесина

Порода	Предел прочности при скалывании, МПа			
	Без обработки		Пропитка глиоксалем	
	Вдоль волокон	Поперек волокон	Вдоль волокон	Поперек волокон
Сосна	1,6	1,15	11,7	9,0
Береза	0,5	1,70	11,9	10,1
Дуб	1,0	1,80	12,3	10,4

Из таблицы видно, что показатели адгезии полимер-древесина улучшились более чем в 10 раз, и даже превысили адгезионную прочность чистой древесины. Эффект от модификации древесного наполнителя глиоксалем весьма высокий. Речь идет об улучшении адгезии в 6-23 раза в зависимости от породы и направления волокон.

Модификация древесного наполнителя позволила более чем в 5 раз увеличить адгезию σ_A , и превысить необходимые 8 МПа (рекомендованные математическим моделированием).

Весьма актуальной задачей является утилизация отходов, образующихся при обработке древесины, а также и композиции с наполнителем из опилок и стружки, т.к. это вид отходов является наиболее распространенным [4]. ДППК с наполнителем из таких отходов обладает сравнительно высокими физико-механическими свойствами, водопоглощение композита сопоставимо с аналогами и находится в пределах 1,9-2,1%. Но главным преимуществом, по сравнению с аналогами, таких композитов является то, что они наполнены дешевыми древесными отходами, что отражается и на себестоимости готовой продукции.

Литература

1. Rahman K.-S. Flat-pressed wood plastic composites from sawdust and recycled polyethylene terephthalate (PET): Physical and mechanical properties /Rahman K.-S., Islam M.N., Rahman M.M. et al. // SpringerPlus - 2013 - № 2, - P. 1-7.
2. Porebska R. Polymer matrix influence on stability of wood polymer composites / Porebska R., Rybak A., Kozub B., Sekula R. // Polymers for Advanced Technologies - 2015 - № 26, P. 1076-1082.
3. Ruamcharoen P. The chemical modification of waste PET and its application for a wood-polymer composite binder / Ruamcharoen P., Phetphaisit C.W., Bumeer R. et al. // Advanced Materials Research - 2012 - P. 648-653.
4. Стородубцева Т.Н. Использование древесных отходов и местного техногенного сырья в составах композитов [Текст]: монография / Стородубцева Т.Н., Аксомитный А.А.; М-во образования и науки Рос. Федерации, Фед. гос. бюджет. образоват. учреждение высш. образования "Воронеж. гос. лесотехн. ун-т им. Г.Ф. Морозова" - Воронеж, 2016 - 196 с.
5. Стородубцева Т.Н. Особенности математического моделирования древесного полимер-песчаного композита / Стородубцева Т.Н., Аксомитный А.А. // Лесотехнический журнал - 2014 - № 4. - С. 131-139.
6. Новый справочник химика и технолога. Процессы и аппараты химических технологий / Под ред. Г.М. Островского - Изд-во АНО НПО «Профессионал», 2002 – Т. 9-10. Ч. 1. – 848 с.

7. Защитная обработка древесины глиоксалем / Стородубцева Т.Н. [и др.]; Стородубцева Т.Н., Аксомитный А.А., Никулин С.С., Губин А.С. // Лесотехнический журнал - 2017 - Т. 7, № 2 (26), С. 148-154.
8. Водянкина О.В. Глиоксаль : монография / Водянкина О.В., Курина Л.Н., Петров Л.А. - Москва - 2007 - 247 с.

Моделирование физико-механических свойств древесного полимер-песчаного композиционного материала

Т.Н. Стородубцева (tamara-tns@yandex.ru)
Воронежский государственный лесотехнический университет им. Г.Ф. Морозова

Структура и механические свойства композиционных материалов чрезвычайно сложны для моделирования из-за необходимости учитывать в модели несколько компонентов и все виды механической связи между ними, форму и взаимное расположение частиц компонентов в материале, распределенную в пространстве внешнюю нагрузку. Для моделирования структуры и механических свойств древесного полимер-песчаного композиционного материала (ДППКМ) используется метод динамики частиц, который в последние десятилетия все чаще применяется в различных отраслях науки и техники [1-5].

Для решения системы дифференциальных и алгебраических уравнений, которая лежит в основе модели, была разработана компьютерная программа в среде Borland Delphi 7.0 на языке программирования Object Pascal для моделирования структуры и механических свойств древесного полимер-песчаного композита. Была разработана модель, которая позволяет изучить влияние большого количества параметров исходных компонентов, технологии получения композита, параметров внешних воздействий на прочностные и демпфирующие свойства [6-9].

Для обоснования выбора фракционного состава, породы и количественного соотношения древесного наполнителя, проанализированы данные, полученные путем экспериментальных испытаний и математическим моделированием, определяющие зависимость физико-механических свойств материала от варьируемых параметров [7-9].

Для изучения влияния концентрации древесины c_d в составе ДППКМ проведена серия компьютерных экспериментов, в которой изменяли концентрацию древесного наполнителя c_d от 0 до 100% с

шагом 10% при постоянном соотношении концентраций полимера и песка $c_{Пл} : c_{Пс} = 2 : 1$.

Установлено, что наилучшими механическими свойствами материал обладает при концентрации древесины до 60% (концентрация полимера и песка при этом $c_{Пл} = 27\%$, $c_{Пс} = 13\%$).

С увеличением концентрации древесины от 0 до 50% увеличиваются $\sigma_{п}$ и $\varepsilon_{п}$, т.е. увеличивается прочность и уменьшается хрупкость материала за счет армирования композита древесными фрагментами и уменьшения концентрации песка, вызывающего хрупкость (рис. 1, интервал $c_{Д}$ от 20 до 60%).

Однако дальнейшее увеличение концентрации древесины (от 65 до 100 %) не целесообразно, т.к. уменьшается содержание полимера и его становится недостаточно для полного контакта с древесными фрагментами и не обеспечивается прочная связь между компонентами системы. При этом материал также становится хрупким и приближается по свойствам к слабо склеенным и слежавшимся опилкам (рис. 1, интервал $c_{Д}$ от 70 до 80%). Кроме того, снижение предела прочности $\sigma_{п}$ происходит из-за уменьшения содержания песка, придающего прочность материалу. Таким образом, в качестве базового можно рассматривать состав 60% Д + 27% Пл + 13% Пс.

Необходимо отметить, что данная модификация модели адекватна при концентрациях древесины до 80–90%, а при больших концентрациях воспроизводит не отдельные, слабо связанные между собой фрагменты древесины, а протяженные связанные участки древесины [7,9].

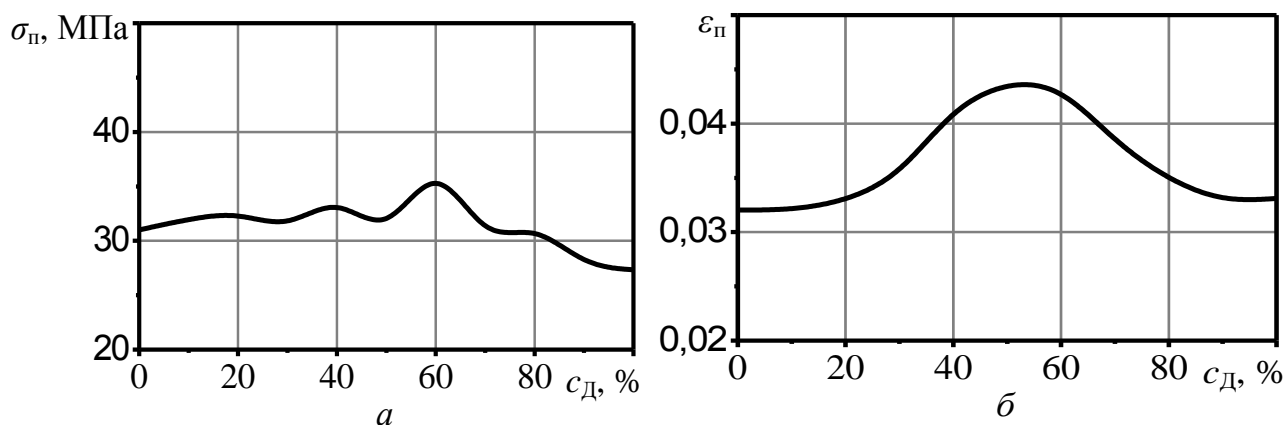


Рис. 1 - Влияние концентрации $c_{Д}$ (при $c_{Пл} : c_{Пс} = 2 : 1$) на предел прочности $\sigma_{п}$ (а) и предельную относительную деформацию $\varepsilon_{п}$ (б) при испытании ДППКМ на изгиб

Используя среднее значение концентрации древесины $c_D = 40\%$, проведена серия компьютерных экспериментов, в которой изменяли соотношение полимера и песка в материале. Концентрацию полимера изменяли от 30 до 60%, при этом концентрация песка, соответственно, изменялась от 30 до 0%.

Определено, что при концентрации полимера около 35% достигается высокая прочность материала (более 35 МПа, рис. 2, а), что, по-видимому, связано с высокой концентрацией песка ($c_{Пс} = 25\%$). Кроме того, высокие механические свойства достигаются при увеличении концентрации полимера вплоть до 60% и полном исключении песка ($\sigma_{п}$ до 46 МПа, $\varepsilon_{п}$ до 0,04, рис. 2). Однако такая концентрация полимера значительно удорожает материал и противоречит самому принципу удешевления композита за счет добавления песка.

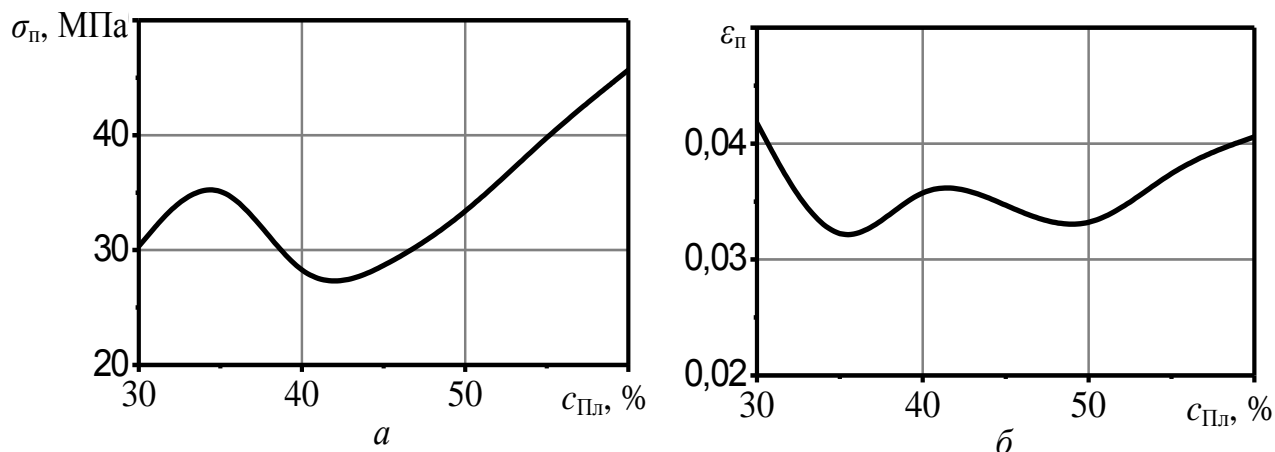


Рис. 2 - Влияние концентрации полимера $c_{Пл}$ (при концентрации древесины $c_D = 40\%$) на предел прочности $\sigma_{п}$ (а) и предельную относительную деформацию $\varepsilon_{п}$ (б) при испытании на изгиб древесного полимер-песчаного композиционного материала

Анализ полученных результатов показал высокую сходимость результатов математического моделирования и экспериментальных данных.

Был получен ряд уравнений регрессии [6,8]:

- зависимости предела прочности при изгибе и предельной относительной деформации от концентрации древесного наполнителя;
- зависимости предела прочности $\sigma_{п}$ при испытании на изгиб и предельной относительной деформации $\varepsilon_{п}$ от толщины полимер-песчаного покрытия $d_{п}$;

- зависимости предела прочности $\sigma_{п}$ при испытании на изгиб и предельной относительной деформации $\varepsilon_{п}$ между древесиной и полимер-песчаным покрытием от величины адгезии $\sigma_{А}$;

- зависимости предела прочности $\sigma_{п}$ при испытании на изгиб и предельной относительной деформации $\varepsilon_{п}$ от угла ориентации волокон древесины по отношению к продольной оси образца $\varphi_{в}$.

Литература

1. Стородубцева Т.Н. Исследование влияния свойств древесного заполнителя на трещиностойкость композиционного материала / Стородубцева Т.Н., Аксомитный А.А. // Лесотехнический журнал - 2014 - Т. 4. - № 3 (15), С. 213-220.
2. Стородубцева Т.Н. Моделирование физико-механических свойств наполнителя композиционного материала, перспективы использования в транспортном строительстве / Веневитина С.С., Томилин А.И. // Вестник Воронежского государственного технического университета - 2012. Т. 8. № 12-1. - С. 76-80.
3. Мышкис А.Д. Элементы теории математических моделей / Мышкис А.Д. - Москва, 2007 - 192 с.
4. Allen M.P. Computer Simulation of Liquids / Allen M.P., Tildesley D.J. - Oxford: Clarendon Press, 1987 - 408 p.
5. Гулд Х. Компьютерное моделирование в физике / Гулд Х., Тобочник Я. - М.: Мир, 1990 - 400 с.
6. Аксомитный А.А. Результаты имитационного моделирования теплоизоляционных свойств древесного полимер-песчаного композита / Аксомитный А.А. // Лесотехнический журнал - 2016 - Т. 6, - № 1, С. 140-146.
7. Стородубцева Т.Н. Исследование зависимости основных механических характеристик полимерпесчаного композита от содержания древесного заполнителя / Стородубцева Т.Н., Аксомитный А.А. // Актуальные направления научных исследований XXI века: теория и практика: сборник научных трудов по материалам международной заочной научно-практической конференции - Воронеж, 2014 - № 5, ч. 2 (10-2). - С. 123-127.
8. Аксомитный А.А. Математическая модель древесного полимер-песчаного композита / Аксомитный А.А. // Актуальные направления научных исследований XXI века: теория и практика: сборник научных трудов по материалам международной заочной научно-практической конференции - Воронеж, 2015 - № 2, ч. 1 (13-1), С. 351-355.
9. Стородубцева Т.Н. Влияние содержания древесного заполнителя на свойства композиционного материала / Стородубцева Т.Н. // Научный альманах - 2015 - № 8 (10). - С. 895-898.

Синтез полифункциональных метакрилатов для фотоотверждаемых адгезионных систем

**Суровцев М.А., Курочкин А.А. (*yarsintez@mail.ru*)
НИИ «Ярсинтез», г. Ярославль**

На опытных установках ОАО НИИ «Ярсинтез» отработаны методики синтеза полифункциональных метакрилатов, нашедших применение в фотоотверждаемых адгезионных составах современных материалов медицинского и технического назначения.

Метакрилаты многоатомных спиртов и аминоспиртов (глицерина, триэтаноламина, триметилпропана и т.п.) синтезировали прямой этерификацией метакриловой кислоты, переэтерификацией метилметакрилата (ММА) и глицидилметакрилата (ГМА) соответствующим спиртом, кислотным гидролизом и каталитическим раскрытием эпоксидных циклов эпоксисодержащих метакрилатов.

Указанные методы синтеза приводят к смеси моно-, ди-, три- и полиметакрилатов в различных соотношениях, зависящих от условий синтеза. Процессы хорошо управляемы и технологичны.

Смеси метакрилатов глицерина, синтезируемые переэтерификацией ММА глицерином, под торговым названием «олигоглицеринметакрилат» (ОГМ) нашли применение в качестве компонентов адгезионных систем стоматологических композитов, сшивающих агентов в синтезе биосовместимых полимеров, а также в ряде фотополимерных композиций для аддитивных технологий. Благодаря наличию гидроксильных групп, ОГМ обладает повышенной чувствительностью к фотоотверждению и хорошей адгезией к различным подложкам.

Гидрофильные метакрилаты полиспиртов, получаемых по аналогичным методикам, легко модифицируются реакциями с ангидридами и хлорангидридами кислот, кислотами, изоцианатами и т.д. Продукты модификации нашли применение в составах современных адгезионных композиций медицинского назначения.

В большинство современных фотоотверждаемых адгезионных композиций, наряду с гидрофильными метакрилатами многоатомных спиртов, входят алкиламиноалкилметакрилаты типа диметиламиноэтилметакрилата (ДМАЭМ), триметакрилата триэтаноламина (ТМАТЭА), морфолиноэтилметакрилата (МЭМА), N-морфолино-2-гидроксипропилметакрилата (продукт реакции ГМА и морфолина).

Базовыми методиками синтеза алкиламиноалкилметакрилатов также являются переэтерификация ММА соответствующим аминоспиртом (рис.) и присоединение вторичных аминов к ГМА.

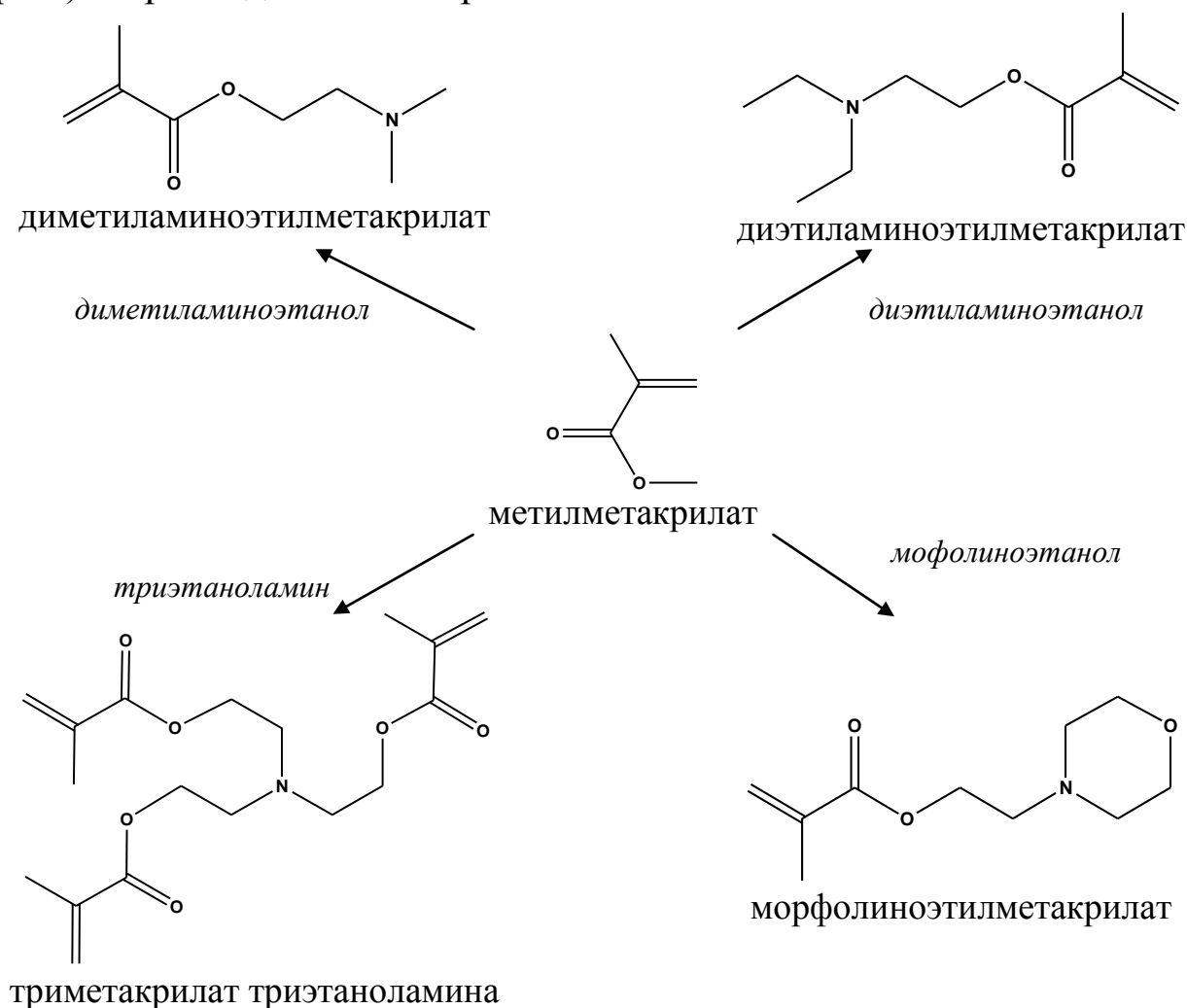


Рис. - Универсальная схема синтеза аминоалкилметакрилатов переэтерификацией метилметакрилата соответствующими аминоспиртами

Взаимодействие ГМА с вторичными аминами, фенолами, кислотами и спиртами приводит к образованию неразделяемых смесей метакрилатов с несколькими реакционноспособными функциональными группами (в том числе, к продуктам внутри- и межмолекулярной переэтерификации исходного ГМА и получаемых из него метакрилатов).

Простота технологического оформления, возможность получения широкой гаммы полифункциональных мономеров с высокой адгезией к гидрофильным поверхностям, отсутствие отходов сделали данные методики привлекательными для практической реализации.

Исследования свойств защитных покрытий кварцевого оптического волокна из разработанных УФ-отверждаемых акриловых композиций

*Д.А. Тарасов (d.tarasov@vniikp.ru), И.А. Овчинникова
ОАО «ВНИИКП», г. Москва*

Телекоммуникационное оптическое волокно (ОВ) представляет собой тонкую хрупкую кварцевую нить, для придания ей должных механических характеристик, позволяющих перерабатывать его в оптический кабель и эксплуатировать в сетях и объектах связи, необходимо хрупкий кварц покрыть защитной оболочкой - первичным защитным покрытием (ПЗП) [1]. ПЗП могут выполняться из разных материалов и иметь несколько слоёв.

ОВ является основным элементом оптических кабелей (ОК). Проблема обеспечения стойкости к воздействию воды наиболее остро стоит для кабелей, имеющих полимерные оболочки, проницаемые для воды. При длительной эксплуатации вода, проникающая к поверхности ОВ, может приводить к ухудшению их оптических и механических характеристик, особенно при действии на ОВ механических напряжений. Для защиты ОВ от воздействия воды в конструкции кабелей широкое применение нашли гидрофобные наполнители [2].

С целью оценки возможности применения ОВ с ПЗП, состоящим из разработанных композиций, в ОК, содержащих гидрофобный наполнитель согласно [3], были проведены испытания на совместимость ПЗП и внутримодульного гидрофобного наполнителя.

Испытания заключались в выдержке образцов ОВ в ёмкости с внутримодульным гидрофобным наполнителем при температуре 85°C в термостате в течение 30 дней. Гидрофобный наполнитель с образца удалялся с помощью безворсовой ткани. До и после выдержки в гидрофобном наполнителе определялось усилие снятия ПЗП согласно [4].

Испытаниям подвергались одномодовые кварцевые ОВ с двухслойным ПЗП состоящим из акриловых композиций (Образец 1), широко представленных на рынке, так и ОВ с двухслойным ПЗП из разработанных при участии ОАО «ВНИИКП» отечественных композиций (Образец 2).

Таблица - Усилие снятия ПЗП до и после выдержки во внутримодульном гидрофобном заполнителе при 85°С в течение 30 дней

Образцы	Усилие снятия ПЗП, Н	
	Максимальное значение	Среднее значение
Образец 1 (до выдержки)	1,92	1,77
Образец 2 (до выдержки)	1,85	1,67
Образец 1 (после выдержки)	1,40	1,34
Образец 2 (после выдержки)	1,40	1,32
Норма согласно [4]	1,0...8,9	1,0...5,0

Из таблицы видно, что значение усилия снятия защитного покрытия у образца 1 изначально было несколько выше, чем у образца 2. После выдержки в гидрофобном заполнителе значения усилий снятия защитного покрытия у образца 1 практически равны значениям образца 2, т.е. после выдержки в гидрофобном заполнителе у образца 1 наблюдалось большее снижение значения контролируемого параметра. Однако, наиболее важным является тот факт, что усилие снятия ПЗП у обоих образцов ОВ находится в заданных стандартом [4] пределах, что свидетельствует об их совместимости с внутримодульным гидрофобным заполнителем.

Литература

1. Тарасов Д.А. Первичные защитные покрытия и их влияние на характеристики оптических волокон / Тарасов Д.А. // Труды семнадцатой международной конференции «Электротехника, электротехнологии, электротехнические материалы и компоненты» (МКЭЭЭ-2018).- Алушта, 2018 - С. 79-81.
2. Нестерко В.А. Оценка стойкости конструкций оптических кабелей к радиальному воздействию воды: Дисс. на соиск. уч. ст. канд. тех. наук / Нестерко В.А.; - Московских энергетический институт (Технический университет). - Москва, 2005 - 190 с.
3. ANCI/ICEA S-87-640-2006 Standard for optical fiber outside plant communications cable.
4. IEC 60792-2-50 Optical fibres – Part 2-50: Product specifications for class B single-mode fibres.

Устойчивость фотоотверждаемого клея Permabond UV630 в воде и обеззараживающих растворах гипохлорита натрия

*А.Н. Туник, Т.А. Лукашенко (tal_72@bk.ru)
Институт аналитического приборостроения РАН,
г. Санкт-Петербург*

Актуальным направлением развития приборостроения является создание аналитических систем на микрочиповой платформе («лаборатория на чипе»). Подобные устройства применяются для биологических, биохимических, генетических исследований. Традиционно микрочипы производят из кремния и/или стекла. Из-за высокой стоимости их обычно многократно используют после специальных методов очистки (регенерации). При условии однократного применения целесообразно изготовление полимерных микрочипов.

В лабораториях, реализующих метод полимеразной цепной реакции (ПЦР), для обработки загрязненных материалов применяют растворы, вызывающие деграцию ДНК (1 М HCl, 10%-ный раствор гипохлорита натрия (NaClO), 10%-ный раствор хлорной извести) [1]. NaClO может распадаться с выделением атомарного хлора, способного реагировать с аминогруппами с образованием хлорамина [2], который в малых концентрациях (0,5÷3,0%) также является сильным дезинфицирующим средством [3].

В работе [4] для регенерации микрочипов для ПЦР, герметизированных методом склеивания, рекомендован 1%-ный раствор NaClO. Амплификация ДНК длится от 40 мин до 2-х часов. В зависимости от типа реакции проводят либо многократный нагрев пробы в диапазоне от 60 до 95°C, либо инкубацию при 50÷70°C. Все это время клеевой шов реакционной камеры находится в контакте с водным раствором, что может привести к разгерметизации микрочипа. В работе [5] при герметизации полимерных чипов для ПЦР, был опробован фотоотверждаемый клей на акрилатной основе - Permabond UV630 (Permabond® Engineering Adhesives), поскольку исследования показали, что он не ингибирует ПЦР. Так как клей имеет адгезию к стеклу, перспективно использование его для герметизации стеклянных ПЦР-чипов. Поэтому изучение устойчивости клея в воде и растворах NaClO является актуальным.

Влияние воды на свойства клея Permabond UV630 определяли методом гравиметрии. Образцами служили диски отвержденного клея,

диаметром 6 мм и толщиной 1 мм, которые погружали в воду, растворы NaClO (1% и 3%) и периодически путем взвешивания определяли их массу. Образцы сушили в эксикаторе с осушителем в течение суток и взвешивали, затем дополнительно сушили 30 мин при 60⁰С и взвешивали. Массу измеряли на аналитических весах САРТОГОСМ СЕ224-С (ГОСТ Р 53228). Предел допускаемой погрешности в измеряемом интервале взвешивания составлял ± 0,5 мг.

При выдерживании образцов в воде при комнатной температуре их поверхность начинала мутнеть через сутки, однако после сушки в эксикаторе она снова становилась прозрачной. Досушивание при 60⁰С не влияло на массу образцов. Следовательно, вода реагирует с клеем только на поверхности, и этот процесс является обратимым. По данным гравиметрии после воздействия воды в течение месяца изменение массы образцов не превышало допускаемую погрешность весов и составляло не более 0,5% от исходной массы. Такие же результаты получены при выдерживании образцов клея в 1% и 3% растворах NaClO в течение суток при комнатной температуре. Это свидетельствует об отсутствии набухания клея и его устойчивости в воде и растворах NaClO.

Таблица - Изменение массы ($\Delta m, \%$) образцов отвержденного клея Permabond UV630 после нагревания в воде

Время выдерживания при температуре, час	$\Delta m, \%$ (представлены усредненные результаты измерений массы по трем образцам, СКО не превышало $\pm 0,3$ мг)		
	60 ⁰ С	90 ⁰ С	100 ⁰ С
2	-0,3	-0,5	-0,7*
4	-0,3	-0,8*	-0,8*
6	---	-0,9*	-0,9*

• после нагревания водный раствор имеет слабый запах клея

Из таблицы видно, что образцы клея устойчивы при нагревании в воде до 90⁰С в течение 2-х часов. При увеличении времени или температуры (до 100⁰С) исходное значение массы после сушки уже не восстанавливалось, а водный раствор приобретал запах клея, что может быть связано с растворением низкомолекулярных компонентов клея. После обработки образцов при температурах 90⁰С и выше дополнительное досушивание при 60⁰С приводило к удалению влаги из материала (до 1%). По-видимому, в этой области температур происходит постепенное насыщение клея водой.

Таким образом, клей Permabond UV630 можно рекомендовать для герметизации чипов, предназначенных для проведения ПЦР. Клей устойчив к действию обеззараживающих растворов NaClO (до 3%), что позволяет использовать их для регенерации микрочипов при многократном применении.

Литература

1. Антонов Б.И. Правила проведения работ в диагностических лабораториях, использующих метод полимеразной цепной реакции № 13=2/840 = М.: Минсельхозпрод РФ = 1997 - 5 с.
2. Рачитский Г.И. Гипохлорит натрия: широкие возможности в стоматологии / Рачитский Г.И., Чуев В.П., Камалов Р.Х., Сметаняк С.М., Колченко Л.А. // Стоматолог. - 2001 - № 6. - URL: http://provisor.com.ua/100matolog/archive/2001/6/art_36.htm (дата обращения: 31.05.2019).
3. Санитарно-эпидемиологические правила СП 1.3.1285-03 - М.: Минздрав РФ. - 2003 - 78 с.
4. Евстрапов А.А. Обработка поверхности стеклянных микрочипов после анализа биологических проб / Евстрапов А.А., Тупик А.Н. // Научно-технический вестник СПбГТУ ИТМО. - 2009. - Т.62. - № 4, С. 42-47.
5. Лукашенко Т.А. Способы спекания, склеивания и химической сварки растворителем при изготовлении полимерных и полимер-стеклянных микрочиповых устройств / Лукашенко Т.А., Тупик А.Н., Рудницкая Г.Е. и др. // Научное приборостроение - 2016 - Т. 26, № 2, С. 64-74.

Полимерные клеи на основе безизоцианатных эпоксиуретанов

*А.Ю. Филипович, Н.В.Гудзенко, В.К. Грищенко,
А.В. Баранцова, Н.А. Бусько, В.В. Шевченко (oligomer8@bigmir.net)
Институт химии высокомолекулярных соединений
НАН Украины, г. Киев*

Работа посвящена химической модификации эпоксидных смол (ЭС) путем введения уретановых фрагментов в структуру полимера без использования изоцианатов [1,2]. Объектами исследования выбраны эпоксидиановая смола DER331, циклокарбонаты растительных масел (ЦК РМ): соевого - ЦК СМ, льняного - ЦК ЛМ.

Методы исследования: ИК-спектроскопия, термогравиметрический анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия, реологический анализ. Образцы отверждали по режиму - 25°C/14 суток.

Нами проведен синтез карбонизированных растительных масел и

определены оптимальные условия синтеза олигоциклокарбонатов (ОЦК) масел (тип и концентрация катализатора, температура и время реакции). Полученные ЦК РМ неограниченно совмещаются с эпокси-диановой смолой. На основе карбонизованных растительных масел и различных по строению аминов: моноэтаноламина, 1,3-диаминопропана, аминоэтилпиперазина, пиперазина, изофорондиамин, диэтилентриамин, триэтилентетрамин получены и охарактеризованы полимерные материалы.

Методом ИК-спектроскопии контролировали прохождение реакции по исчезновению интенсивности полосы поглощения циклокарбонатной группы 1803 см^{-1} , уменьшению сложноэфирной группы 1740 см^{-1} и появлению полос поглощения 1680 см^{-1} , 3348 см^{-1} , 1531 см^{-1} колебания NH уретановых групп. Изучение кинетики отверждения ЦК растительных масел показало повышенную реакционную способность циклокарбонатной группы по сравнению с эпоксидной.

Методом ДСК были исследованы эпоксиуретановые клеи. При содержании ЦК РМ до 10% наблюдается незначительное уменьшение температуры стеклования (T_c) отвержденных образцов. Существенное понижение T_c клеев происходит при увеличении содержания ЦК РМ от 20 до 40%. При больших содержаниях ЦК РМ T_c изменяется незначительно, что связано с происходящим в системе фазовым разделением компонентов.

Модификация ЭС синтезированными нами ЦК РМ приводит к повышению механических свойств эпоксидных клеев. Для систем, содержащих 20% ЦК СМ наблюдается максимальное значение адгезионной прочности, прочности при растяжении и значительное увеличение ударостойкости полимера.

Исследовано влияние природы отвердителя на физико-механические свойства эпоксиуретановых клеев. Для всех отвердителей (диэтилентриамин (ДЭТА), изофорондиамин (ИФДА), аддукт алифатического амина и эпоксидной смолы (УП-0620) наблюдается экстремальная зависимость прочностных свойств от количества ЦК РМ. При равном содержании ЦК СМ отверждение УП-0620 по сравнению с ДЭТА приводит к большим значениям относительной деформации при растяжении и ударной прочности полимера, что определяется большим значением длины цепи между сшивками полимерной сетки (M_c). Однако композиции, отвержденные УП-0620 имеют меньшую адгезионную и когезионную прочности по сравнению с эпоксиуретанами, отвержденными ДЭТА.

Таким образом, эпоксиуретановые клеи, содержащие ЦК РМ, характеризуются повышенными значениями адгезионной прочности, прочности при растяжении, ударопрочности и удлинения, что позволяет использовать их для решения разных технических задач.

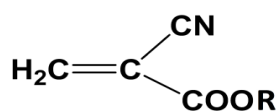
Литература

1. Филипович, А.Ю. Вязкоупругие и механические свойства эпоксиуретанов на основе эпоксидных и алифатических циклокарбонатных олигомеров / Филипович А.Ю., Бровко А.А., Ермольчук Л.В., Грищенко В.К. // Полімерний журнал - 2015 - Т.37, № 2, С. 137-143.
2. Xin-Yi, Curing J. of epoxidized soybean oil with crystalline oligomeric poly(butylenesuccinate) towards high performance and sustainable epoxy resins / Xin-Yi Jian, Yan He, Yi-Dong Li // Chem. Eng. J. - 2017 - P. 317-357.

Исследование возможности получения новых соединений из 2-цианакрилатных адгезивов для получения нанокапсул

*В.Г.Харитонова (elinor.ktk@gmail.com), Т.С.Серегина, И.А.Деревнин, Е.В.Ивановская, В.В.Мендруль, В.А.Дятлов, А.Л.Лусс
РХТУ имени Д. И. Менделеева, г. Москва*

2-цианакрилаты обладают уникальными свойствами, обусловленными наличием сильно поляризованной активированной С=С связи, в состав которой входит электрондефицитный четвертичный углеродный атом (рис.1). Данная особенность позволяет им вступать в реакцию полимеризации даже под действием слабых нуклеофилов, в том числе следов воды [1]. В связи с этим 2-цианакрилаты применяют во множестве отраслей, в том числе автомобиле- и машиностроении, используют в качестве медицинских клеев для склеивания мягких тканей, а также в создании нанокорпускулярных носителей лекарственных средств [2].



где R= Me, Et, Pr, Bu

Рис. 1 - Общая формула эфиров 2-цианакриловой кислоты

Существует множество способов получения различных 2-цианакрилатов, однако они либо имеют очень сложные условия синтеза и являются трудозатратными, либо их лимитирующая стадия ограничи-

вает разнообразие получаемых соединений [3,4]. Это обусловило необходимость разработки другого способа получения соединений на основе эфиров 2-цианакриловой кислоты.

Была изучена возможность присоединения жирных спиртов по двойной связи к 2-цианакрилатам (рис.2). Реакция протекает в условиях кислого катализа, с использованием 2-цианакриловой кислоты в качестве катализатора. Ее применение обуславливается высокой растворимостью в этил-2-цианакрилате и аномально высокой кислотностью.

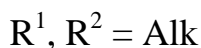
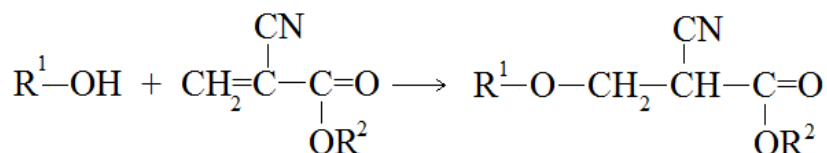
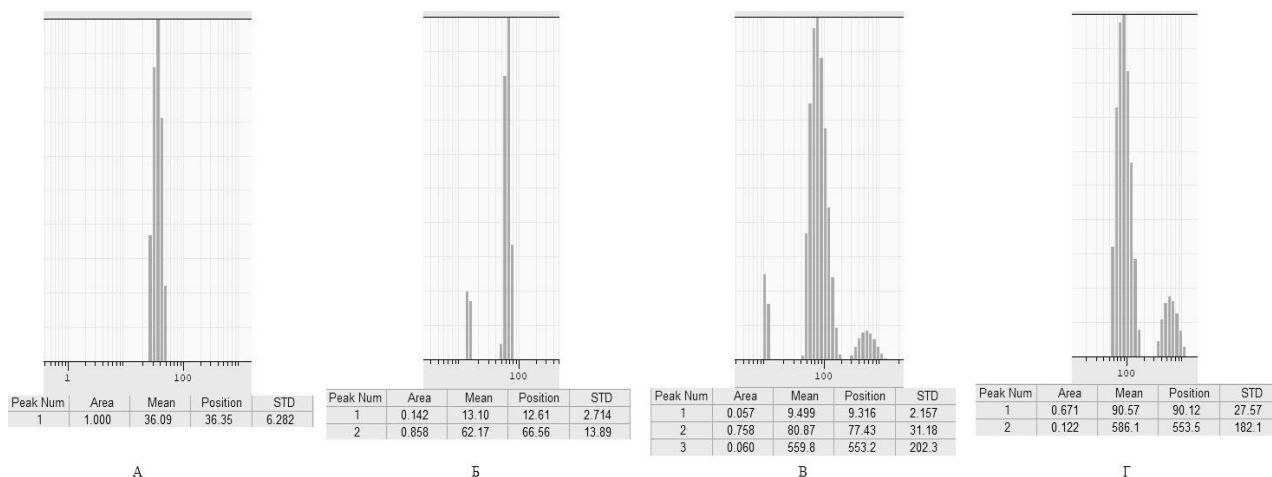


Рис. 2 - Присоединение жирного спирта к 2-цианакрилату

Аддукт представляет собой маслянистую жидкость, которая при добавлении к воде образует двухфазную систему, состоящую из суспензии (капсул поли-2-цианакрилата) и прозрачной фазы. Полученные капсулы изучались методом динамического светорассеяния (рис. 3).



Исходные соединения: А - аддукт этил-2-цианакрилата и гексанола,

Б - аддукт этил-2-цианакрилата и октанола,

В - аддукт этил-2-цианакрилата и деканола,

Г - аддукт этил-2-цианакрилата и додеканола

Рис. 3 - Результаты исследования частиц полиэтил-2-цианакрилата методом динамического светорассеяния

Установлено, что образующиеся мицеллы, имеющие примерно одинаковый малый радиус, образованы спиртом. Это связано с обратимостью протекающей реакции, поэтому в первых двух случаях, в которых наблюдается избыток спирта, частиц, образованных полимеризованным этил-2-цианакрилатом нет.

В связи с тем, что по мере увеличения длины цепи спирта его реакционная способность падает, во вторых двух случаях наблюдаются как мицеллы, образованные деканолом и додеканолом, так и частицы, также постоянного диаметра, образованные не вступившим в реакцию этил-2-цианакрилатом.

Аддукт образует частицы, размер которых изменяется в зависимости от длины радикала, присоединенного по двойной связи.

Литература

1. Gololobov Yu.G., Properties and application of 2- cyanoacrylates // Polymer Science. Ser. C. 2007 - Т. 49. - № 3, С. 240-244.
2. Гололобов Ю.Г., Грубер В. 2-цианакрилаты: синтез, свойства и применение // Успехи химии. 1997. Т. 66. С. 1054.
3. Dyatlov V.A., Rustamov I.R., Grebeneva T.A., Maleev V.I., Gololobov Yu.G., Kireev V.V. Synthesis of 2-cyanoacryloyl chloride and its interaction with O- and S-nucleophiles // Mendeleev Communications. 2013 - V. 23. - N. 6? P. 356.
4. Hans-Athanas Dr Bruhn, Miklos Dr Danielisz, Hubert Dr Harth, Hasso Leischner, Rolf Lier, Willi Dr Wuest, DE 3233007 A1 - 1984.

Контроль формирования наночастиц серебра в эпоксидных олигомерах методом рефрактометрии

*Р.Р. Хасанова^{1,2}(khasanova_r@mail.ru), Е.С. Жаворонок²,
И.Н. Сенчихин¹*

*¹ Институт физической химии и электрохимии
им. А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва,*

*² МИРЭА - Российский технологический университет (Институт
тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова), г. Москва*

В последние годы все больше внимания уделяется исследованию полимерных композиций, содержащих металлические наночастицы, поскольку такие системы могут обладать уникальными физико-химическими характеристиками и проявлять биологическую активность.

Особый интерес вызывают нанокompозиты на основе наночастиц благородных металлов, поскольку последние обладают выраженным плазмонным резонансом в видимой и ближней ИК областях спектра. Эта их особенность активно используется при создании различных сенсоров, в разработке методов лечения сложных заболеваний и др. Среди большого числа способов формирования композита в настоящее время широко развиваются методы, позволяющие проводить синтез наночастиц при восстановлении металлов непосредственно в полимерных матрицах, причем для полного восстановления стремятся достигнуть полного растворения прекурсора. При этом контроль процесса формирования наночастиц проводится различными способами, зачастую труднодоступными или требующими специальной подготовки образца для исследования.

Рефрактометрический метод в полимерном материаловедении применяется достаточно давно, в том числе и для количественного анализа многокомпонентных систем. В настоящей работе рассмотрена возможность применения рефрактометрии для процесса контроля кинетики процесса растворения и восстановления ионов серебра в органических средах.

В качестве основных компонентов полимерной матрицы использовали эпоксидные олигомеры - диановый (ароматический) и алифатический полифункциональный, отличающиеся друг от друга наличием и количеством протонодонорных групп, а также простые полиэфирсы. В качестве прекурсора был выбран нитрат серебра. Измерения показателя преломления среды n_D проводили по стандартной методике на рефрактометре УРЛ-1 при 22°C с погрешностью ± 0.0001 .

В результате были получены кинетические зависимости показателя преломления, которые демонстрируют экстремальное поведение n_D , что связано с растворением исходной твердой соли в матрице, причем на скорость восстановления влияет еще и возможность сольватации ионов металла молекулами органической среды.

Полученные результаты достаточно хорошо согласуются с данными дифференциальной сканирующей калориметрии, ИК- и ЯМР спектроскопии, вследствие чего, рефрактометрию действительно можно рекомендовать для контроля кинетики формирования наночастиц серебра в эпоксидных матрицах.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (Проект №17-08-00630).

Влияние взаимодействия частиц дисперсных компонентов и режимов течения на реологические свойства полимерной композиции

**Ю.Г. Целищев (*tselishch@yandex.ru*), К.О. Ухин, И.В. Вальцифер
Институт технической химии УрО РАН, г. Пермь**

Свойства клеев и герметиков на основе полимерных матриц и дисперсных наполнителей, их получение и применение зависят от физико-химических свойств используемых полимеров и наполнителей и от реологических свойств композиций на их основе.

Значительное влияние также оказывают силы, возникающие между частицами дисперсных наполнителей и между частицами и жидкофазным полимерным связующим.

Проведены исследования влияния взаимодействия частиц дисперсных компонентов и температурно-временных и сдвиговых режимов при течении на реологические свойства полимерной композиции.

В качестве дисперсных наполнителей использовались наноразмерный диоксид кремния и микрошарики, стеклянные и полиметилметакрилатные, с размерами частиц 20-60 нм и 10-40 мкм соответственно. Основу полимерного связующего составляли олигодиеуретандиэпоксид и олигомерный бутадиен-изопреновый сополимер (ПДИ-0). Выбор дисперсных наполнителей и полимерного связующего в определённой степени был обусловлен их близкой плотностью с целью уменьшения влияния седиментации или всплывания частиц, взаимной химической инертностью компонентов, сферической или близкой к ней формой частиц, по данным электронной и атомно-силовой микроскопии, что упрощало модельное описание частиц и способствовало стабильности композиций при различных режимах течения.

Рассмотрены значительные по величине силы взаимодействия частиц наполнителя - капиллярные и ван-дер-ваальсовы силы. Оценены основные параметры частиц полимерного связующего, оказывающие значительное влияние на силы взаимодействия частиц дисперсных наполнителей.

Показано, что при наличии жидкой прослойки между частицами капиллярные силы становятся определяющими силами их взаимодействия.

Равномерность распределения частиц наполнителей в композиции достигалась при использовании планетарного смесителя (Mazerustar КК-250S). Исследования реологических свойств полимерных композиций проводились на ротационном вискозиметре Rheotest RN4.1. Определялось влияние программно-управляемых сдвиговых режимов течения при нарастающих и убывающих скорости и напряжении сдвига с их равномерным и неравномерным изменением, при колебательных воздействиях в зависимости от времени, деформации и частоты, изменении температурно-временных режимов, реализованных с помощью программируемого термостата Julabo ME и ПК, изменении дисперсности и содержания твердофазных компонентов на реологические свойства полимерных композиций.

По результатам исследований определены особенности и закономерности структурообразования и формирования вязких и упругих составляющих реологических свойств полимерных композиций в зависимости от различных параметров.

Установлено, что уменьшение дисперсности частиц наполнителя от микро- к наноразмерным сопровождается количественными и качественными изменениями реологических свойств наполненных дисперсных композиций, появлением специфических гистерезисных областей на кривых течения. Размеры этих областей связаны с образованием и разрушением микроструктур дисперсного наполнителя в связующем, а также зависят от температуры среды и скорости сдвига.

Оценены величины энергии, затрачиваемой на изменение и устойчивость микроструктурных образований в полимерной композиции при течении. Определены величины гидродинамических сил, действующих на поверхностные частицы агломератов, при течении полимерной композиции. Также определены значения параметров, характеризующих деформационные изменения, и влияние этих параметров на вязкоупругие составляющие реологических свойств структурированных полимерных композиций.

Таким образом, по результатам исследований определено влияние взаимодействия частиц дисперсных компонентов, их размеров и содержания, температуры среды и режимов течения на реологические свойства полимерной композиции.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект №17-03-01182-а.

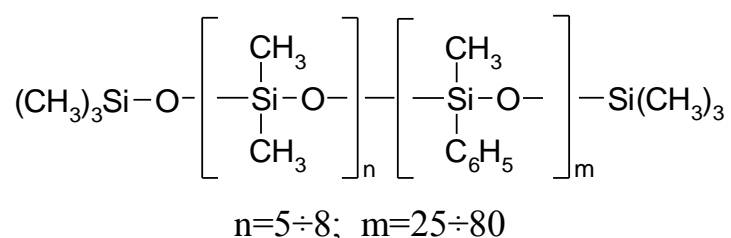
Разработка и исследование кремнийорганических композиций, модифицированных QM-смолами

Т. М. Чигорина (tchigorina@mail.ru)

Северо-Осетинский государственный университет, г. Владикавказ

В настоящее время интенсивно ведутся разработки новых составов органосилоксановых композиций, применяющихся в качестве герметиков для изделий радио- и электронной промышленности. Высокие свойства композиций достигаются путем введения катализаторов, сшивающих агентов, специально обработанных наполнителей, модификаторов, улучшающих те или иные свойства вулканизаторов [1-3]. В работе проведены исследования и разработка органосилоксановых композиций, структурированных новыми сшивающими агентами (модификаторами), отверждающимися металлоорганическими катализаторами. Разработана опытная партия термоморозостойкого электроизоляционного лака с высокими диэлектрическими характеристиками ($\rho_v=3 \cdot 10^{15}$ Ом·см; $\text{tg } \varepsilon = 3 \cdot 10^{-3}$ на частоте 10^6 Гц; $E_{\text{пр}}=30 \div 39$ кВ/мм) и высокими физико-механическими свойствами (предел прочности при разрыве $\sigma=5,7$ МПа; относительное удлинение при разрыве $\varepsilon=230\%$).

В качестве основы исследуемых композиций был выбран и исследован блок-сополимер марки «Лестосил-СМ» (разработка Санкт-Петербургского НИИ синтетического каучука).



Полифенилсилсесквиоксанный блок-сополимер лестничного строения содержит в своей структуре жесткие блоки полифенилсилсесквиоксана - высокостекляющиеся и эластичные - и низкостекляющиеся термостойкие блоки.

Перспективным, в плане критических технологий является новый класс кремнийорганических соединений - QM-олигомеры (олиготриметилсилоксисилоксаны). QM - силоксаны, содержащие в обрамлении метильные и фенильные радикалы, нами использовались для модификации кремнийорганических каучуков с целью улучшения их физико-механических характеристик. Наиболее высокие значения

условной прочности при растяжении (σ) получаются при введении в композицию QM-смолы, содержащей $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ - и силоксановое звено.

Составляющие компоненты разработанной кремнийорганической лаковой композиции следующие: блоксополимер «Лестосил-СМ»; эпоксидная смола, модифицированная кремнийорганическими соединениями (СЭДМ); ускоритель отверждения гетеросилоксан (борцирконийсилоксан БЦС); сшивающий агент - метакрилатметилтриэтоксисилан (К-3) (ТУ 6-02-944-94), модифицирующая добавка QM-смолы ($\text{R}_3\text{SiO}_{0,5}$ - (М) и SiO_2 - (Q)).

Результаты испытаний физико-механических свойств опытных образцов лака (присвоен шифр «ЭКП») в отвержденном состоянии, приведены в таблице.

Таблица - Физико-механические свойства кремнийорганического лака ЭКП

Шифр лака	Свойства лака	
	$\delta_{\text{пр}}$, МПа	ε , %
ЭКП	5,7	230

Таким образом, нами разработан новый состав электроизоляционного материала, сочетающего свойства кремнийорганического и полиамидного лака по твердости и температуре отверждения. Кремнийорганические лаковые материалы, содержащие новые модифицирующие добавки - QM-силоксаны - могут быть рекомендованы для защиты и герметизации приборов и устройств в электро- и радиотехнике, в электронике, для изготовления волоконно-оптических материалов.

Литература

1. Ершова Т.Н., Кожевина Н.В., Смирнова Г.В., Пелипец О.В. Клеи и компаунды в производстве изделий электронной техники. // Клеи, герметики, технологии - 2009 - № 3, С. 24-28.
2. Чигорина Т.М., Арутюнянц А.А. Новые коррозионно-пассивные материалы на основе винилсилоксановых каучуков. // Сборник трудов «Современные достижения в области клеев и герметиков. Материалы, сырье, технологии». - Н.Новгород: Гладкова О.В., 2013. (с.179-181) - 227 с. – ISBN 978-5-93530-393-8.
3. Чигорина Т.М., Арутюнянц А.А., Чигорина Е.А., Абаев В.Т. Органосилоксановые клеи-герметики с повышенными физико-механическими свойствами // Энциклопедия инженера-химика - 2009 - № 12, С. 35-38.

О целесообразности использования аппаратов вихревого слоя для изготовления клеевых материалов

*Р. Р. Шварев (rus.shwarev@yandex.ru), В. А. Войтович,
Е. А. Захарычев, М. А. Карт
ННГУ им. Н. И. Лобачевского, г. Нижний Новгород*

Современные клеи, герметики, компаунды преимущественно представляют собой многокомпонентные композиции, состоящие из полимерного связующего, как правило, минеральных наполнителей и различных функциональных добавок. Изготавливают эти композиции, смешивая компоненты в различных устройствах. К ним предъявляются требования быть эффективными с точки зрения обеспечения равномерного распределения компонентов в композиции, энергоэкономными, простыми в обслуживании, легкого перехода от одного состава к другому.

Желательно также, чтобы в этих устройствах происходило дополнительное измельчение твердых компонентов, поскольку образование более мелких частиц из более крупных непосредственно в связующем позволяет получать материалы с большей когезионной прочностью при сохранении адгезионной.

Устройствами, удовлетворяющими всем этим требованиям, по мнению авторов, являются аппараты вихревого слоя (АВС), изобретенные Д. Д. Логвиненко в 1960-70-х годах [1].

Основными элементами АВС являются: индуктор вращающегося магнитного поля, рабочая камера и ферромагнитные частицы. На рисунке представлена принципиальная схема АВС.

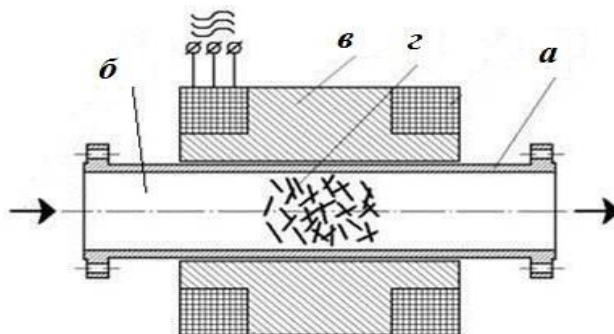


Рис. - Принципиальная схема аппарата вихревого слоя (АВС)

Корпус (а), представляющий собой полый цилиндр из немагнитного материала, помещён внутрь индуктора (статора) (в), создающего вращающееся магнитное поле. При этом индуктор должен быть

расположен в металлической рубашке, предохраняющей от воздействия магнитного поля, и внутри которой циркулирует охлаждающая жидкость (например, сухое трансформаторное масло). Внутри рабочей камеры (б) расположены ферромагнитные частицы (г).

При подаче на электромагниты статора электротока в трубе создается вращающееся электромагнитное поле. При частоте тока 50 Гц число оборотов этого поля достигает 3000 в минуту. Под действием этого поля ферромагнитные частицы, представляющие собой стальные цилиндрические тела, начинают хаотически двигаться, соударяться и образуют так называемый вихревой слой, в который и вовлекаются вещества, подвергаемые обработке. Этот слой способен с высокой эффективностью измельчать, диспергировать, эмульгировать, перемешивать, ускорять химические реакции, убивать микроорганизмы, уничтожать некоторые запахи.

Удельная мощность, подводимая к единице объема, занимаемого вихревым слоем, достигает величины порядка 10^3 кВт/м³ [2]. Это на несколько порядков выше, чем, например, в рабочей зоне вибро- и шаровых мельниц. Наряду с этим, в АВС отсутствуют узлы трения, их можно считать энергосберегающим оборудованием, т. к. удельный расход электроэнергии в таких аппаратах в 3-5 раз меньше, чем, например, у шаровых мельниц.

Исследования, проведенные авторами, позволили установить высокую эффективность использования АВС в процессах сухого помола и помола различных порошков как для целей получения тонкодисперсных материалов в качестве самостоятельных товарных продуктов, так и в составе других материалов [3].

Литература

1. Нагорнов С.А. Исследование процесса получения биодизельного топлива в проточном аппарате с магнито-вихревым слоем ферромагнитных частиц / Нагорнов С.А., Дворецкий С.И., Романцова С.В. и др. // Вестник ТГТУ - 2013 - Т. 19 - № 2. - С. 316.
2. Нагорнов С. А. Моделирование гидродинамики в реакторе с вихревым слоем ферромагнитных частиц при синтезе биотоплива / Нагорнов С.А., Дворецкий Д.С., Дворецкий С.И., Ермаков А.А. // Вопросы современной науки и практики. Университет им. В. И. Вернадского - 2010 - № 10-12 (31), С. 359.
3. Voitovich V. A. Efficiency of vortex-layer plants in processes that arise in the course of grinding of powder-like materials / Voitovich, V.A., Shvarev R.R., Zakharychev E.A., Feoktistova E.P., Deberdeev R.Ya., Zakharycheva N.S. // Refractories and Industrial Ceramics - 2018 - V. 58, Issue 5. - P. 583–588.

АССОЦИАЦИЯ ПРОИЗВОДИТЕЛЕЙ КЛЕЕВ И ГЕРМЕТИКОВ (АПКГ)

Негосударственная некоммерческая организация. С 2013 года представляет в России интересы производителей клеев и герметиков, сырьевых материалов и оборудования для их производства.

Члены Ассоциации - ведущие Российские и зарубежные производители клеев и герметиков, поставщики сырьевых компонентов.

Основными целями Ассоциации являются: развитие производства и применения клеев и герметиков через повышение информированности потребителей и формирование цивилизованного рынка, защита и представление общих интересов производителей клеев и герметиков, сырьевых материалов в государственных органах, отраслевых союзах и организациях, в том числе международных, разработка общей стратегии и перспективных направлений развития отрасли.

Четыре комитета АПКГ успешно решают поставленные задачи.

- Комитет технического регулирования и стандартизации.

Главными задачами комитета являются: создание и совершенствование единой базы норм и испытательных методик для клеев, герметиков и сырьевых компонентов, их гармонизация с международными стандартами. Создание государственных стандартов качества для клеев и герметиков (ГОСТ). Разработка нормативных документов по техническому регулированию и стандартизации.

- Комитет образования и подготовки кадров.

Цель комитета: готовить квалифицированные кадры для индустрии клеев и герметиков. Разрабатывать и проводить профильные курсы и программы.

- Комитет научно-технического консультирования.

Задачи комитета: информационно-консультативная деятельность, организация и проведение конференций, семинаров и круглых столов.

- Комитет маркетинга.

Цель комитета: разработка общей стратегии и перспективных направлений развития Ассоциации, обеспечение надежной статистики отрасли; содействие коммуникации и обмену информацией между членами Ассоциации и другими игроками рынка.

Ассоциация уделяет большое внимание сотрудничеству с отраслевыми Союдами и организациями, органами федеральной власти. АПКГ является членом Российского Союза Химиков. Входит в состав рабочих групп МИНПРОМТОРГА. Является членом отраслевых технических комитетов по стандартизации. Активно принимает участие в совместных программах обучения с Кафедрой Химии и технологии переработки эластомеров им. Ф.Ф. Кошелева (ХТПЭ) Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова РТУ-МИРЭА

Ассоциация производителей клеев и герметиков открыта для вступления новых членов. Мы будем рады видеть в своих рядах всех неравнодушных, которых интересует и волнует развитие производства и применение продукции отрасли, повышение информированности и цивилизованности рынка.



АССОЦИАЦИЯ ПРОИЗВОДИТЕЛЕЙ КЛЕЕВ И ГЕРМЕТИКОВ

111141, г. Москва, ул. Плеханова, д.7, 3 этаж, ком 39.

E-mail: rus.asam@mail.ru

www.adhesives-sealants.ru

ФОЛИПЛАСТ

ТПК ФОЛИПЛАСТ – производственно-инжиниринговая компания с 20-летним стажем в сфере уникальных технологий.

Это ваш надежный поставщик решений сложных технологических задач под ключ – от поставки стандартных единиц оборудования до комплексной разработки и интеграции производственной ячейки, ввода в эксплуатацию и обучения персонала.

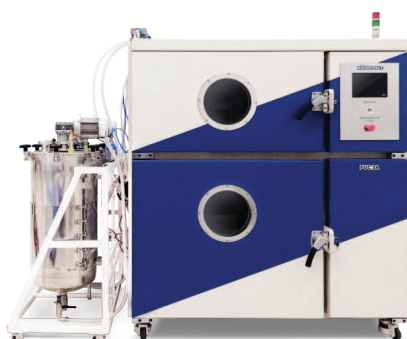
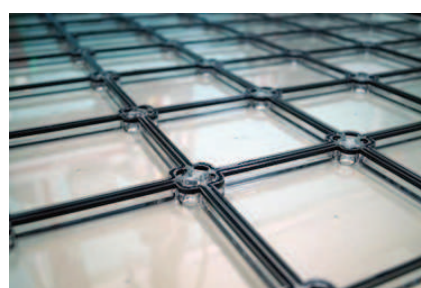
ФОЛИПЛАСТ является официальным представителем на Российском рынке и территории СНГ ведущих мировых производителей оборудования – DOPAG (Германия/ Швейцария), METERMIX (Англия), KLM (Германия), АСД-техника (Республика Беларусь).

Компания ФОЛИПЛАСТ предлагает широкий ассортимент решений для точного смешивания, дозирования и нанесения (как ручным способом, так и автоматизировано) следующих материалов:

- полиуретаны и пенополиуретаны,
- полиуретановые эластомеры (TDI и MDI),
- силиконы и пеносиликоны,
- клеи-герметики,
- клеевые составы,
- эпоксидные и полиэфирные смолы.

Предлагаемое оборудование выполняет следующие операции:

- герметизация,
- изоляция,
- компаундирование,
- нанесение клея, уплотнений (gasketing),
- приготовление композитных составов, эластомерных систем,
- нанесение функциональных покрытий.



В 2017 году ФОЛИПЛАСТ начал собственную разработку и производство автоматизированных вакуумных литьевых систем для работы с двухкомпонентными системами. И сегодня мы готовы представить вашему вниманию автоматические вакуумные литьевые машины серии FVC.

Качество нашей работы и надежность подтверждены сертификатом менеджмента качества стандарта ISO 9001 и множеством реализованных проектов.

603029, Нижний Новгород, ул. Памирская, 11Н
8-800-100-13-88, tanonov@foliplast.ru



www.foliplast.ru



Комплексная оценка влияния солнечного света на функциональные и декоративные свойства материалов

QUV

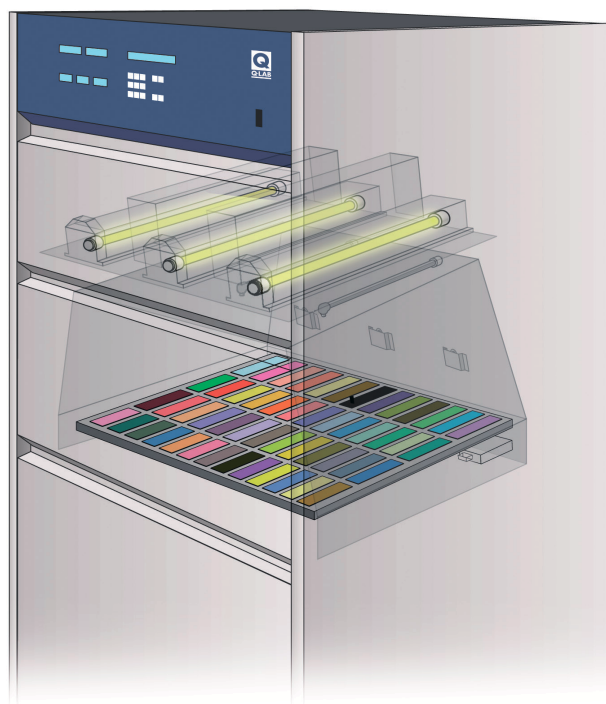


Везерометр с УФ-лампами

Ускоряет физическое старение и разрушение материалов, вызванных воздействием УФ-диапазона [313-351 нм] солнечного света, температуры и влаги.

Всего за несколько дней или недель QUV воспроизводит повреждения, которые на открытом воздухе проявляются через месяцы или годы. QUV - мировой стандарт испытаний на УФ-стойкость.

Q-SUN



Везерометр с ксеноном

Ксеноновые лампы в везерометрах Q-SUN имитируют полный спектр солнечного света в диапазоне от 260 до 780 нм. В сочетании с уникальной системой орошения, горизонтальным размещением образцов и системой контроля влажности формируются условия, максимально приближенные к реальным природным условиям эксплуатации на открытом солнце

КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА

ЗАО Контроль качества
+7 812 677-93-16
info@qualicont.ru
www.qualicont.ru

Официальный дистрибьютор Q-Lab Corporation в РФ, странах ТС и СНГ

Начиная с 1962 года, немецкая фирма **NETZSCH-Gerätebau GmbH** предоставляет самый широкий выбор приборов термического анализа, полную техническую поддержку и комплексный технический сервис.

Приборы термического анализа фирмы **NETZSCH-Gerätebau GmbH** соответствуют международным стандартам ISO, ASTM, DIN и позволяют:

- определять температуры и теплоты фазовых переходов (переходы стеклования, плавления, кристаллизации, пост-кристаллизации, эффекты релаксации и т.п.), теплоемкость, степень кристалличности, термическую стабильность, кинетику процессов;
- проводить мониторинг процессов отверждения;
- определять состав, качественный и количественный анализ, стадии разложения;
- определять содержание компонентов и т.д.;
- определять качественный и количественный состав выделяющихся газов (например, при десорбции, разложении, дегидратации);
- определять механические свойства под воздействием температуры, времени, различных сред;
- проводить испытания на усталость, в том числе до полного разрушения материала под воздействием различных статических, динамических, частотных нагрузок;
- проводить определение модулей упругости, потерь, тангенса угла потерь при различных нагрузках (до 12 000Н) и частот (до 1000Гц);
- определять температуропроводность и теплопроводность и т.п.

Стандартное и дополнительное программное обеспечение

- Proteus® - программное обеспечение для измерений и оценки результатов. Исходные данные, эталонный образец и корректировочные функции позволяют работать в соответствии со стандартными процедурами. Способ документирования и экспорт данных совместимы со многими форматами отчетов.
- Thermokinetics (Термокинетика) - дополнительное программное обеспечение для создания кинетических моделей химических процессов, прогнозирования поведения химических систем и оптимизации процессов при заданных пользователем условиях.
- Peak separation (Разделение пиков) – дополнительное программное обеспечение для разделения перекрывающихся пиков с использованием различных распределений.
- Temperature simulation (Температурное моделирование) - дополнительное программное обеспечение для моделирования теплового поведения в заданных условиях с одновременным учетом теплопроводности и выделения тепла.
- AutoEvaluation - дополнительное программное обеспечение для автоматического поиска, идентификации и обработки кривых.
- Identify – база данных для идентификации полимеров.

Клиенты в России получают высококвалифицированную техническую сервисную поддержку из Москвы, Екатеринбурга и Новосибирска.

Контакты

Филиал НЕТЧ-Герэтебау ГмбХ
Ленинский пр-т, д. 113/1
117198 г. Москва
Российская Федерация
тел./факс: +7 (499) 272-05-32
ngb-ru@netsch.com

NETZSCH

Proven Excellence.

Широкая линейка приборов для различных областей применения



Термический анализ

- ДСК / ДТА
- ТГА
- СТА (ТГА-ДСК, ТГА-ДТА)
- ДЭА



Определение теплофизических свойств

- HFM
- GHP
- LFA



Термомеханический анализ

- ДМА
- ДМА с высокой нагрузкой
- ДИЛ
- ТМА



Адиабатическая реакционная калориметрия/Тестирование элементов питания

- ARC®
- ARTAC®
- MMC

Анализ выделяющихся газов

- ГХ-МС
- Фурье-ИКС
- Pulse-TA®
- Perseus
- QMS 403 Aëolos®
- MC SKIMMER



Реометры серии DHR

Внесены в реестр средств измерений под № 67253-17
Методика поверки МП 49-251-2015

Метрологическая поверка по:

- диапазону измерений, абсолютной и относительной погрешности измерения динамической вязкости,
- диапазону измерений и абсолютной погрешности измерений температуры

В зависимости от модификации и конфигурации позволяют решать задачи как в рамках заводских лабораторий, так и научные задачи при работе с такими образцами, как: клеи; расплавы и растворы полимеров; нефти и нефтепродуктов (консистентных смазок, масел, битумов); крови; цемента; пищевых, фармацевтических и косметических продуктов и т.д.

Важными особенностями являются:

- измерение клейкости материалов за счет контроля аксиального усилия;
- реология с колебаниями произвольной формы;
- механическая спектроскопия с Фурье преобразованием;
- осцилляционная спектроскопия с большой амплитудой;
- ДМА режим (динамическое сжатие, трехточечный изгиб, одно- и двухплечевой изгиб).



Безроторные реометры/вискозиметры Муни

Вискозиметры Муни, определяемые параметры: вязкость по Муни, релаксация напряжения по Муни, подвулканизация по Муни, вязкость по Муни при различных скоростях сдвига.

Анализаторы MDR, назначение: определение параметров изотермической и неизотермической вулканизации, вулканизация со вспениванием.

RPA анализаторы, в дополнение к MDR: зависимость разрушения структуры от времени обработки, изотермическая вулканизация при переменной деформации, нелинейное поведение при больших амплитудах сдвига, изотермическая вулканизация с разверткой по частоте.

Сервисные центры: Санкт-Петербург, Москва, Екатеринбург, Новосибирск, Красноярск, Астана, Алматы, Киев



INTERTECH Corporation

Телефон горячей линии 8-800-200-42-25 (звонок бесплатный по РФ)

РОССИЯ

Москва

Тел.: +7 (495) 232-4225; info@intertech-corp.ru

Санкт-Петербург

Тел.: +7 (921) 421-0596; sey@intertech-corp.ru

Екатеринбург

Тел.: +7 (343) 217-3546; ural@intertech-corp.ru

Новосибирск

Тел.: +7 (383) 335-9635; nsk@intertech-corp.ru

Красноярск

Тел.: +7 (391) 258-0923; 258-0924; sibir@intertech-corp.ru

Киев

Тел.: +38 (044) 230-2373; info@intertech-corp.com.ua

УКРАИНА

БЕЛАРУСЬ

Минск

Тел.: +375 (29) 650-5657; minsk@intertech-corp.ru

ЦЕНТРАЛЬНАЯ

Астана

Тел.: +7 (717) 295-5111, 295-5581; sales@intertech.kz

АЗИЯ

Алматы

Тел.: +7 (727) 386-9129, 386-9136; sales@intertech.kz

АЗЕРБАЙДЖАН

Баку

Тел.: + 994 (503) 12-7913; baku@intertech-corp.ru

www.intertech-corp.ru

Instron 3400

Универсальные испытательные машины



Новейшие универсальные испытательные машины Instron серии 3400 являются идеальным решением для проведения механических испытаний пластиков, эластомеров, пленок, адгезивов, упаковочного материала, биомедицинских материалов и изделий, текстиля.

Использование передовых технологий делает испытательные машины серии 3400 максимально надежными, безопасными и удобными в эксплуатации.



ООО «Интелтест» - официальный представитель Instron в России и странах СНГ.
8 (800) 550-26-28 | (499) 753-32-26 | info@inteltest.ru | <http://inteltest.ru>

ООО «Энергоэффект»

ООО «Энергоэффект» успешно занимается оптовой торговлей химическим сырьем с 1998 года. Нашими клиентами являются предприятия России и стран СНГ. Имея многолетний опыт работы и прочные хозяйственные связи с большим числом отечественных и зарубежных производителей химической продукции мы предлагаем нашим клиентам:

- *большой выбор химического сырья только высшего качества (БМА, МА, ДДМ и т.д.);*
- *специальную тару (бочки, контейнеры) для хранения и безопасной транспортировки сырья;*
- *организацию доставки сырья;*
- *упаковку, фасовку сырья;*
- *документальное сопровождение отгрузок;*
- *минимальные сроки поставок;*
- *гибкую систему скидок;*
- *также мы выполняем заказы по редким и специфическим продуктам.*

Наши контакты:

Адрес: г. Дзержинск, пр. Циолковского, д. 79, пом. Р1

Телефон: +7 (8313) 333-940/339-760

Сайт: <http://www.energoeffekt.ru/>

Научно-производственная фирма «Адгезив» разрабатывает и производит полиуретановые материалы с 1991 года. Продукция выпускается на собственном заводе с полным циклом производства: от синтеза предполимеров до готовой продукции.

Компания специализируется на полимерных наливных полах, клеевых материалах, герметиках, компаундах и готовых изделиях из полиуретановых эластомеров для строительства, автомобильной, горнодобывающей, металлургической промышленности, судостроения и других отраслей.

При создании продуктов применяются передовые технологии, используется накопленный собственный и мировой опыт.

В 2018 году НПФ «Адгезив» вошла в число победителей акции «100 проектов под патронатом Президента ТПП РФ», организованной Торгово-промышленной палатой Российской Федерации. Стала дипломатом конкурса «Сто лучших товаров России» с промышленным клеем-герметиком ВИЛАДЕКС.

В производство внедрено более 400 рецептов и 1000 номенклатурных позиций и модификаций. Ежегодно сотрудниками научно-технического центра НПФ «Адгезив» разрабатывается и выводится на рынок до двадцати новых продуктов.

«Адгезив» обеспечивает высокий уровень сервиса: профессиональные консультации, строгое соблюдение сроков поставки, разработку индивидуальных комплексных решений для различных типов объектов, оперативный предварительный расчет смет с учетом особенностей конкретного объекта и пр.

Потребители НПФ «Адгезив» - крупнейшие промышленные и строительные компании страны, предприятия военно-промышленного комплекса, такие как ОАО «РКК Энергия», ПАО «Газпром», ОАО «РЖД», ПАО «Транснефть», АК «АЛРОСА», ГК «ПИК» и другие.

Потенциал производства клеев и герметиков, огромен. В России потребление продуктов этого сектора в 2-3 раза меньше, чем в развитых странах. Восполнить этот пробел – такую задачу ставит перед собой НПФ «Адгезив», разрабатывая новые полиуретановые, гибридные клеи и герметики, электроизоляционные компаунды, защитные материалы – продукты, которые востребованы рынком, но в России не производят.



НПФ «АДГЕЗИВ»

600000, г. Владимир, ул. Б. Нижегородская, д. 77

Тел/факс +7 (4922) 47-55-55

E-mail: adv@adhesiv.ru

[www@adhesiv.ru](http://www.adhesiv.ru)

КОМПАНИЯ ХОМА

РАЗРАБОТЧИК И ПРОИЗВОДИТЕЛЬ ПОЛИМЕРНЫХ ДИСПЕРСИЙ И КЛЕЕВЫХ СОСТАВОВ

Предприятие функционирует с 1998 года: разрабатывает и производит собственные продукты, внедряет технологии их применения, оказывает всестороннюю поддержку российским промышленникам.



Компания Хома – это синтез науки, производства и многолетнего опыта работы на рынке дисперсий и клеев.

■ В ФОКУСЕ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ

- › Инвестиции в науку и производство
- › Разработка рецептур, технологий, методик
- › Технологичные, экономически эффективные продукты
- › Обучение и развитие специалистов

■ ИНФРАСТРУКТУРА

- › Две производственные площадки
- › Научно-исследовательский центр
- › Складской комплекс



собственные
уникальные
рецептуры



соответствие
свойств и параметров
запросам потребителей



профессиональная
техническая
поддержка



сокращение затрат
клиентов на производство
и логистику



материалы,
безопасные для
окружающей среды



О компании Bostik

Компания Bostik является одним из крупнейших международных производителей клеев и герметиков. Штаб-квартира компании находится во Франции. В штате компании более 6 тыс. сотрудников, работающих в 55 странах на пяти континентах. Годовой оборот компании превышает 2 млрд. евро. Bostik поставляет свою продукцию на различные рынки. Наиболее значимыми для компании сегментами рынка являются: промышленное производство, строительство, бытовая сфера.

Мы не просто производим клей, чтобы Вы могли приклеивать предметы друг к другу. Уже более века мы разрабатываем инновационные клеевые решения, позволяющие сделать повседневную жизнь наших клиентов значительно лучше, проще и удобнее.

Клеи Bostik можно найти практически везде. От дома до офиса, от ресторана до транспорта – наши клеевые системы имеют бесчисленное количество различных применений. Возможно, наша продукция и не бросается в глаза, но ее роль огромна! Она делает мир более безопасным, гибким, эффективным и удобным.

Наше высокотехнологичное производство базируется на инновациях. Мы прилагаем максимум усилий для того, чтобы идти в ногу со временем. Разрабатывая инновационные клеи, мы используем последние достижения науки и техники. В архивах компании можно найти множество примеров разработанных нами технологий, полностью изменивших ситуацию на рынках. Достаточно вспомнить клей для обоев на основе картофельного крахмала или эластичный фиксирующий клей для подузников.

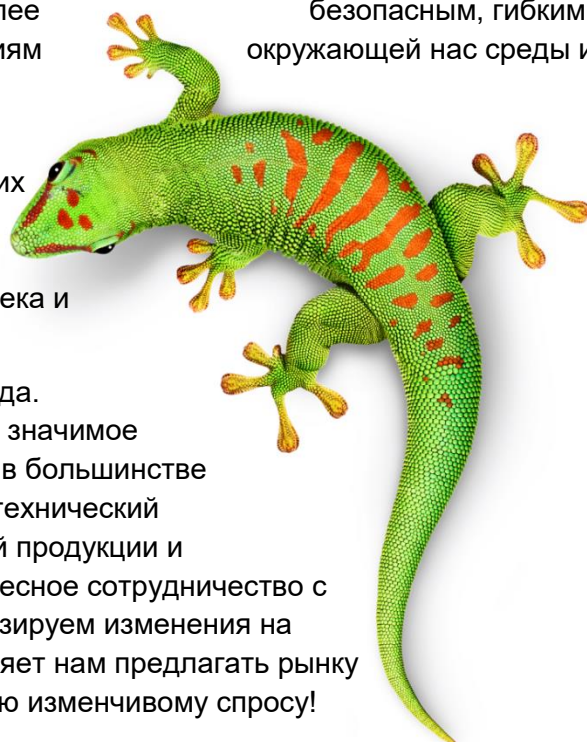
Сегодня мы столь же инновационны, как и прежде. Мы разрабатываем новые продукты и технологии в тесном контакте с нашими клиентами. Эта работа осуществляется в рамках нашей общемировой сети научно-исследовательских центров, в которую входят три международных центра инновационных технологий и 13 региональных технических центров. Инвестируя в науку, мы стремимся максимально расширить ассортимент выпускаемой продукции.

Мы уверены, что наши клеи сделают наш мир более эффективным и отвечая динамическим изменениям развитию общества.

Разрабатывая и производя свою продукцию, мы стремимся обеспечить снижение выбросов летучих органических соединений, энергосбережение, обеспечить долговечность конструкций и их соединений, безопасность материалов для человека и окружающей среды.

В России компания Bostik представлена с 1998 года. Клеи и герметики нашего производства занимают значимое положение на российском рынке и представлены в большинстве DIY сетей. С 2012 года открыт и функционирует технический центр Bostik, где мы проводим обучения по нашей продукции и технологиям ее применения. Мы поддерживаем тесное сотрудничество с профессионалами строительной отрасли и анализируем изменения на рынке клеев и герметиков России. Все это позволяет нам предлагать рынку продукцию самого высокого качества, отвечающую изменчивому спросу!

безопасным, гибким,
окружающей нас среды и



Научное издание

СБОРНИК ТРУДОВ

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

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

Дзержинск

11-13 сентября 2019 года

Печатается в авторской редакции

Подписано в печать 19.08.2019. Формат 60x84/16.
Усл. печ. л. 14,82. Тираж 220 экз. Номер заказа 1099.

Издание и печать «**Издательский салон**» ИП Гладкова О.В.
603022, Нижний Новгород, Окский съезд, 2, оф. 501
тел./факс: (831) 439-45-11; тел.: (831) 416-01-02