

УДК 678.684.82.04

## ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ПЛАСТИФИКАТОРОВ НА РЕОКИНЕТИКУ ОТВЕРЖДЕНИЯ И СТРУКТУРУ ВУЛКАНИЗАТОВ ТИОКОЛОВОГО ГЕРМЕТИКА

*И.А. Новаков, А.В. Нистратов, М.А. Ваниев, В.В. Лукьяничев  
(Волгоградский государственный технический университет),  
К.Ю. Зерщиков (ООО "Константа-2")*

*Изучено влияние природы и концентрации пластификатора на скорость отверждения композиций и структуру вулканизатов герметика У-30М. Показано, что выбором природы и содержания пластификатора достигается возможность регулирования времени жизнеспособности композиций и получения структуры материалов с плотностью сшитых цепей, обеспечивающих приемлемый уровень свойств.*

**Р**азработка полимерных материалов для защиты бетонных оснований от воздействия агрессивных сред является актуальной задачей. Для создания покрытий (Пк) такого назначения несомненный интерес представляют полисульфидные олигомеры (ПСО) [1—3]. Среди промышленно выпускаемых продуктов на основе тиоколовых олигомеров следует выделить герметик У-30М, превосходящий по комплексу свойств материалы аналогичного типа [4]. Непосредственное использование саженаполненного У-30М вследствие высокой вязкости технологически затруднено.

В работе [5] нами показана возможность улучшения технологических свойств герметика путем введения в композицию растворителей. Однако, вследствие диффузии растворителя из объема отверждающегося покрытия, получаемые вулканизаты могут иметь дефекты структуры. Кроме того, существует вероятность возникновения пожаро-взрывоопасной обстановки из-за испарения значительной части растворителя.

Другим способом регулирования реологических свойств полимерных композиций является использование в их составе пластификаторов. Ранее нами было исследовано влияние пластификаторов на структурно-механические свойства тиоколового герметика У-30М [6].

Как правило, введение пластификаторов сопровождается снижением скорости отверждения, но возможно и возрастание константы скорости процесса [7, 8]. На кинетику отвер-

ждения и свойства вулканизатов неоднозначно влияет также количество вводимого пластификатора. Являясь полярными соединениями, тиоколы характеризуются протеканием внутримолекулярного тиол-дисульфидного и дисульфид-дисульфидного обмена [9], в результате чего вероятно образование ассоциативных связей между ПСО и вводимым пластификатором, влияющих на скорость отверждения и структуру вулканизатов.

Базовым объектом исследований являлась герметизирующая паста У-30 (ГОСТ 13489—79), отверждение которой проводили вулканизирующей системой № 9 (ГОСТ 13489—79). Ускорителем служил дифенилгуанидин (ДФГ) в соответствии с ГОСТ 40—67. Для регулирования реологических свойств использовали следующие пластификаторы: хлорпарафины марок ХП-52, ХП-470, ХП-30, изготовленные по ТУ 6-01-16—90; флотореагент-оксаль (ТУ 2452-015-48158319—2000); ПЛ-105 (ТУ 2493-001-39334711—2002); масло-нетоксол (ТУ 38.101999—84). Композиции, пластифицированные дибутилфталатом (ДФБ) по ТУ 8728—88, использовали в качестве объекта сравнения. Составы готовили при следующем соотношении компонентов: на 100 мас. ч герметизирующей пасты 10 мас. ч вулканизирующей пасты № 9; 0,2 мас. ч ДФГ. Содержание пластификатора варьировали в диапазоне 10...50 мас. ч. Реологические свойства исследовали на ротационном вискозиметре "Полимер РПЭ-1М" при скорости сдвига  $0,5254 \text{ с}^{-1}$  с использованием измерительной ячейки "цилиндр-цилиндр". Оценку жизнеспособности

композиций проводили в соответствии с ГОСТ 13489—79. Плотность цепей вулканизатов определяли методом Клаффа-Глэддинга по модулю сжатия ненабухших и равновеснонабухших образцов в толуоле. Все эксперименты проводили при  $23 \pm 2^\circ\text{C}$ .

Как показали исследования, введение пластификаторов в тиоколовый герметик У-30М существенно влияет на реокинетику отверждения, структуру и свойства вулканизатов. На рис. 1 представлены реокинетические кривые отверждения У-30М, включающего 30 мас. ч. пластификаторов. Поскольку ход кривых близок к экспоненциальному закону, экспериментальные данные аппроксимировали следующим уравнением:

$$\ln \eta_\tau = \ln \eta_0 + \ln K_\eta \cdot \tau,$$

где  $\eta_\tau$ ,  $\eta_0$  — текущая и начальная вязкость композиции;  $K_\eta$  — реокинетическая константа скорости отверждения;  $\tau$  — время отверждения.

Из рис. 2 видно, что скорость отверждения составов, содержащих пластификатор, заметно ниже, чем исходного герметика. При этом с увеличением содержания пластификатора константа скорости вулканизации уменьшается. Из графических зависимостей следует, что природа пластификатора оказывает существенное влияние на реокинетику отверждения. Наибольшей скоростью характеризуются составы, содержащие пластификатор ПЛ-105. Вероятно, комплексный пластификатор ПЛ-105, представляющий собой смесь диоксановых спиртов, их высококипящих эфиров и хлорпарафина, благодаря специфике строения, облегчает процессы окисления меркаптогрупп. Введение флотореагента, напротив, существенно снижает скорость отверждения композиций. Это является неожиданным, поскольку химическая природа ПЛ-105 и флотореагента оксаль близка. Использование последнего, по видимому, приводит к образованию кинетически невыгодных ассоциативных структур между олигомером и пластификатором, что замедляет процесс структурообразования в вулканизате.

Из рис. 3 видно, что природа и содержание пластификатора также существенно сказываются на продолжительности периода, предшествующего резкому нарастанию вязкости системы. Варьированием этих параметров можно регулировать жизнеспособность композиций от 1 до 5 ч.

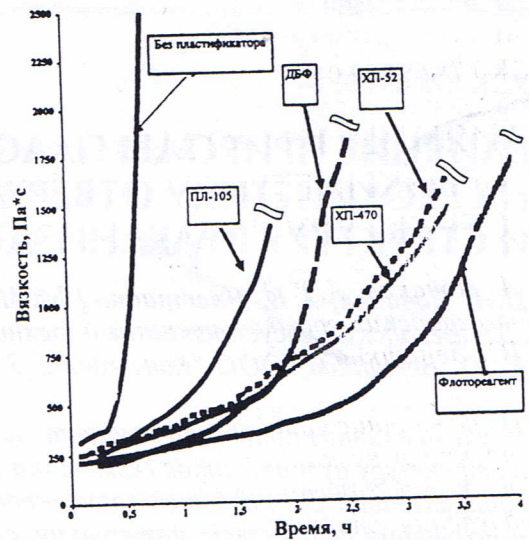


Рис. 1. Реокинетические кривые отверждения пластифицированных составов на основе У-30М

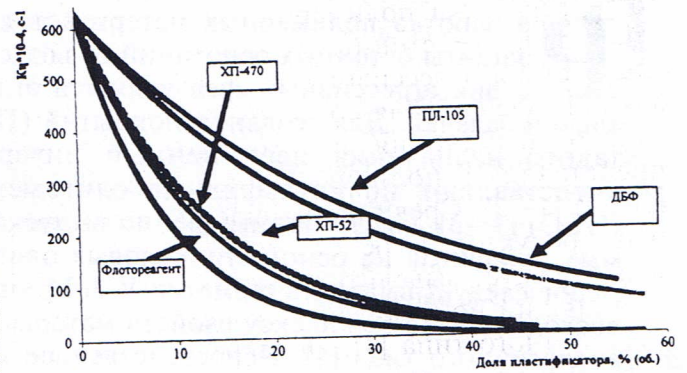


Рис. 2. Зависимость реокинетической константы скорости отверждения ( $K_\eta$ ) композиций на основе У-30М от природы и содержания пластификатора

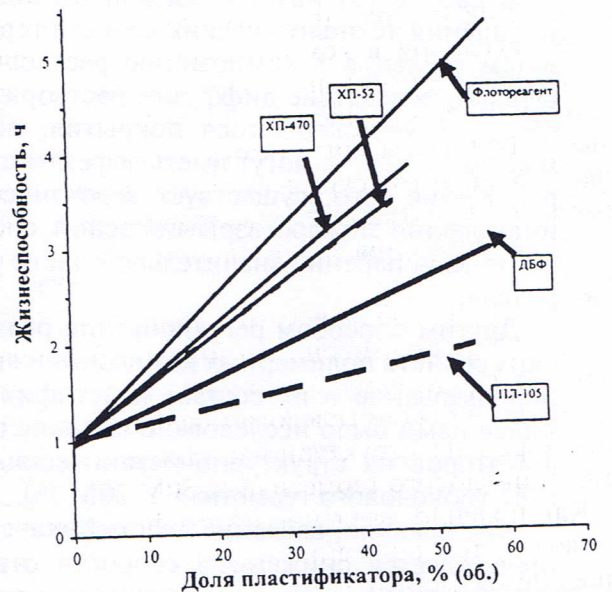


Рис. 3. Зависимость жизнеспособности композиций на основе У-30М от природы и содержания пластификатора

Закономерности формирования структуры во многом определяются конверсией функциональных групп олигомерных макромолекул.

Представлялось интересным оценить влияние пластификаторов на плотность сшивки вулканизатов. Предполагалось, что при введении пластификаторов, вследствие эффекта разбавления, создаются благоприятные условия для окисления меркаптогрупп в реакционной системе и образования большего числа поперечных связей, по сравнению с непластифицированными материалами. Однако полученные данные, представленные в табл. 1 и 2, свидетельствуют об обратном. С возрастанием количества пластификатора в композиции плотность сшивки вулканизатов имеет тенденцию к уменьшению. Это может объясняться тем, что, несмотря на повышение подвижности макромолекул тиокола, вызванное пластификацией, вследствие образования ассоциативных структур между олигомером и пластификатором увеличивается вероятность протекания побочных реакций, не приводящих к образованию сетки.

Из приведенных данных видно, что наибольшей плотностью цепей характеризуются вулканизаты У-30М, пластифицированные ПЛ-105. Это, вероятно, обусловлено структурными особенностями комплексного пластификатора.

Плотность межузловых цепей макромолекул вулканизатов, пластифицированных флор

1. Влияние природы и содержания пластификатора на плотность эффективных цепей ( $\nu$ , моль/см<sup>3</sup>)

Пластификатор	$\nu \cdot 10^4$ при содержании пластификатора, мас. ч.				
	10	20	30	40	50
Без пластификатора			2,31		
ДБФ	2,10	2,01	1,80	1,68	1,58
Флотореагент	2,15	2,01	1,83	1,70	1,63
ПЛ-105	2,20	2,02	1,85	1,71	1,65
ХП-52	2,05	1,98	1,78	1,64	1,55
ХП-470	2,05	1,97	1,77	1,63	1,54
ХП-30	2,03	ОС*	НС**	НС	НС
Масло-нетоксол	2,03	НС	НС	НС	НС

\* Пластификатор ограниченно совместим с герметизирующей пастой У-30М.  
\*\* Пластификатор несовместим с герметизирующей пастой У-30М.

2. Влияние природы и содержания пластификатора на плотность химических цепей ( $\nu$ , моль/см<sup>3</sup>)

Пластификатор	$\nu \cdot 10^4$ при содержании пластификатора, мас. ч.				
	10	20	30	40	50
Без пластификатора			1,43		
ДБФ	1,40	1,37	1,34	1,30	1,28
Флотореагент	1,41	1,38	1,36	1,33	1,31
ПЛ-105	1,42	1,40	1,38	1,35	1,32
ХП-52	1,39	1,35	1,33	1,28	1,26
ХП-470	1,38	1,34	1,32	1,27	1,24
ХП-30	1,36	ОС*	НС**	НС	НС
Масло-нетоксол	1,35	НС	НС	НС	НС

\* Пластификатор ограниченно совместим с герметизирующей пастой У-30М.  
\*\* Пластификатор несовместим с герметизирующей пастой У-30М.

тореагентом и ПЛ-105, сопоставима. Данное обстоятельство особенно интересно, поскольку скорость отверждения композиций, содержащих оксаль, значительно ниже, чем составов, включающих ПЛ-105. В связи с этим исследование влияния близких по химической природе пластификаторов ПЛ-105 и флотореагента в составе композиций на основе ПСО, по-видимому, заслуживает детального рассмотрения в последующих работах.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Валеев Р.Р. Дис. ... канд. техн. наук. Казань, 2004.
2. Аверко-Антонович Л.А., Кирпичников П.А., Смыслова Р.А. Полисульфидные олигомеры и герметики на их основе. Л.: Химия, 1983. 128 с.
3. Хакимуллин Ю.Н. Дис. ... д-ра техн. наук. Казань, 2003.
4. Ионов Ю.А. Влияние дефектности образцов на показатели физико-механических характеристик тиоколовых герметиков // Каучук и резина. 2000. № 4. С. 23—25.
5. Новаков И.А. и др. Разработка комплексных антикоррозионных покрытий на основе тиоколового герметика // Клеи. Герметики. Технологии. 2005. № 8. С. 17—23.
6. Новаков И.А. и др. Закономерности влияния природы пластификаторов на структурно-механические свойства вулканизатов тиоколового герметика. // Клеи. Герметики. Технологии. 2006. № 2. С. 15.
7. Барштейн Р.С., Кириллович В.И., Носовский Ю.Е. Пластификаторы для полимеров. М.: Химия, 1982. 200 с.
8. Козлов П.В., Папков С.П. Физико-химические основы пластификации полимеров. М.: Химия, 1982. 224 с.
9. Шарафутдинова Д.Р. и др. Взаимодействия линейных и циклических молекул в полисульфидных олигомерах. // ВМС. 1985. Т. (А) XXII. № 10. С. 2079—2083.