

УДК 678

МОДИФИКАЦИЯ ТИОКОЛОВОГО ОЛИГОМЕРА БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНЫМ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТОМ

И. А. Новаков, Ю. В. Семенов, М. А. Ваниев

(Волгоградский государственный технический университет),

К. Ю. Зерциков, С. А. Волобуев (ООО "Константа-2", г. Волгоград)

Впервые изучена возможность модификации полисульфидного олигомера бутадиен-стирольным термоэластопластом и исследована реакция отверждения тиокола гидропероксидом изопропилбензола в присутствии непредельного блок-сополимера. Методом ИК-спектроскопии показано, что межмолекулярные сшивки протекают по радикальному механизму с участием молекул тиокола и кратных связей полибутадиеновых блоков. Модифицированные продукты превосходят стандартные вулканизаты в два—три раза по физико-механическим свойствам.

К существенным недостаткам вулканизатов тиоколовых олигомеров относят низкие физико-механические свойства [1, 2]. Для улучшения эксплуатационных характеристик в целом тиоколы подвергают модификации. В этой части существует несколько направлений. Это введение в состав герметиков реакционноспособных соединений олигомерной природы [3], замена традиционной вулканизирующей группы на новые сшивающие агенты [4], совмещение жидких тиоколов с полимерами [5]. Однако применение этих методов недостаточно эффективно.

Для повышения физико-механических показателей перспективной представляется модификация олигосульфидов бутадиен-стирольными трехблочными блок-сополимерами линейного строения, так как они характеризуются высокими прочностными свойствами даже в невулканизованном виде. Наличие двойных связей обуславливает потенциальную возможность их взаимодействия с олигомерными молекулами тиоколов по радикальному механизму при определенных условиях с образованием дополнительных сшивок. Кроме того, системы тиокол — термоэластопласт (ТЭП) характеризуются достаточно хорошей взаиморастворимостью и совместимостью в растворе.

В связи с вышеизложенным, целью данной работы являлось изучение возможности модификации полисульфидного олигомера диенстирольным термоэластопластом в присутствии гидропероксидного и аминного компонентов.

В качестве объектов исследования использовали тиокол марки II.

Характеристики используемого жидкого тиокола марки II

Вязкость при 25 °С, Па · с	34,8
Массовая доля SH-групп, %	2,5
Средняя молекулярная масса цепной части полимера	3500
Массовая доля общей серы, %	38,2
Среднечисленная функциональность	2,46
Условная прочность при растяжении, МПа	2,24
Относительное удлинение, %	278

Модифицирующим блок-сополимером являлся бутадиен-стирольный ТЭП марки ДСТ-30-01, а иницирующим агентом — гидропероксид изопропилбензола (ГПК). В качестве аминного компонента применяли дифенилгуанидин (ДФГ). Ингредиенты композиции растворяли в толуоле.

Константу кажущейся скорости процесса отверждения систем определяли посредством ротационной вискозиметрии на вискозиметре РПЭ-1М с использованием уравнения реакции первого порядка [6], которое в интегральной форме имеет следующий вид:

$$\ln (\eta_{\max} - \eta) = -Kt + \ln (\eta_{\max} - \eta_{\min}),$$

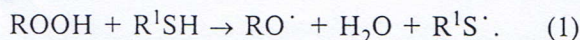
где η_{\max} , η_{\min} и η — максимальная, минимальная и текущая вязкости, Па · с; t — время, мин; K — кажущаяся константа скорости, мин⁻¹.

Оценку энергии активации реакции отверждения осуществляли по данным ротационной вискозиметрии на вискозиметре Brookfield DV-II + Pro при различных температурах.

Отвержденные материалы исследовали на ИК-спектрометре модели Impact-1400 в отраженном свете в диапазоне длин волн 400—4000 см⁻¹, а физико-механические характеристики определяли в соответствии с ГОСТ 270—75. Гель-золь анализ проводили путем экстрак-

ции образцов горячим толуолом в аппарате Со-кслета в течение 24 ч.

Известно, что радикалы, образованные при отрыве атома водорода от сульфгидрильной группы монофункциональной молекулы (например, меркаптобензтиазола в присутствии ДФГ), избирательно воздействуют на двойные связи полимеров с присоединением к цепи [7]. Реакция образования свободных радикалов с реакционным центром на атоме серы протекает по следующему механизму:



В результате происходит образование привитых структур в отвержденном материале. В случае использования полифункциональных меркаптанов происходит образование сшитых продуктов с повышенным содержанием гель-фракции. Именно поэтому целесообразно применение тиоколов в качестве источников сульфгидрильных радикалов.

Из данных табл. 1 видно, что с повышением концентрации гидропероксида скорость реакции отверждения составов увеличивается. Зависимость содержания гель-фракции от концентрации ГПК имеет экстремальный характер с максимальным значением при концентрации гидропероксида, равной 11 мас. ч. Исходя из уравнения (1), при эквимолярном соотношении иницирующего агента и SH-групп достигается наибольшая концентрация свободных S-радикалов, а следовательно, и образование привитых структур к полибутADIеновому блоку ТЭП. Оптимальное количество ГПК в этом случае — 10...11 мас. ч на 100 мас. ч полисульфидного олигомера. При мольном соотношении системы ГПК: HS-группа больше единицы, несмотря на увеличение скорости структурирования, начина-

1. Влияние блок-сополимера, ГПК и ДФГ на значение кажущейся константы скорости реакции структурирования (K) и содержание гель-фракции получаемых продуктов

Количество ДСТ-30-01, мас. ч.	70	90	120	180
$K \cdot 10^3, \text{мин}^{-1}$	15,4	5,7	2,1	1,8
Содержание гель-фракции, % (мас.)	44	39	31	27
Количество ГПК, мас. ч.	—	8,2	11	16,4
$K \cdot 10^3, \text{мин}^{-1}$	—	2,1	5,4	7,8
Содержание гель-фракции, % (мас.)	—	31	33	27
Количество ДФГ, мас. ч.	0	0,6	2,2	3,8
$K \cdot 10^3, \text{мин}^{-1}$	0,5	0,8	1,6	2,1
Содержание гель-фракции, % (мас.)	48	38	32	31

Примечание. Состав базовой композиции: тиokol — 100 мас. ч.; ДСТ-30 — 120 мас. ч.; ГПК — 8,2 мас. ч.; ДФГ — 3,8 мас. ч.

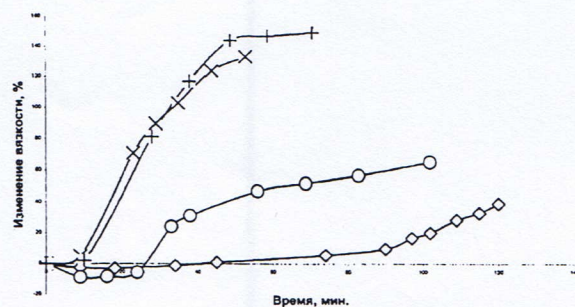


Рис. 1. Изменения вязкости системы ДСТ-30-01 + тиokol марки II в зависимости от содержания ДФГ: \diamond — 0 мас. ч; \circ — 0,6 мас. ч; \times — 2,2 мас. ч; $+$ — 3,8 мас. ч

ет параллельно протекать реакция деструкции полисульфидных связей под действием продуктов распада избытка инициатора, в результате чего содержание гель-фракции уменьшается. Повидимому, этот процесс протекает на более поздних стадиях формирования композита, так как скорость распада гидропероксида при расходовании меркаптогрупп резко снижается.

Уменьшение скорости реакции структурирования тиокола с увеличением количества ДСТ можно объяснить степенью разбавления системы ГПК-полисульфид. В результате этого вероятность образования свободного радикала снижается. При постоянном мольном соотношении ГПК: HS-группа степень прививки молекул тиоколов олигомера к непределённым блокам ДСТ не меняется. Поэтому с увеличе-

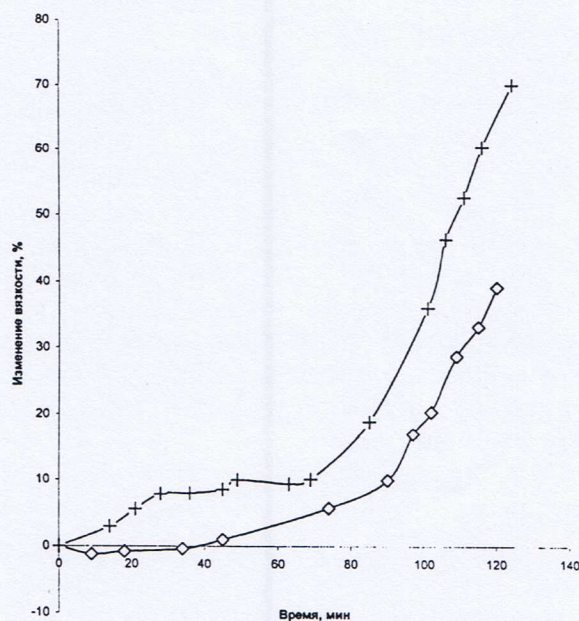


Рис. 2. Изменения вязкости системы тиokol марки II + ДСТ-30-01 в зависимости от содержания ГПК: \diamond — 8,2 мас. ч; $+$ — 16,4 мас. ч

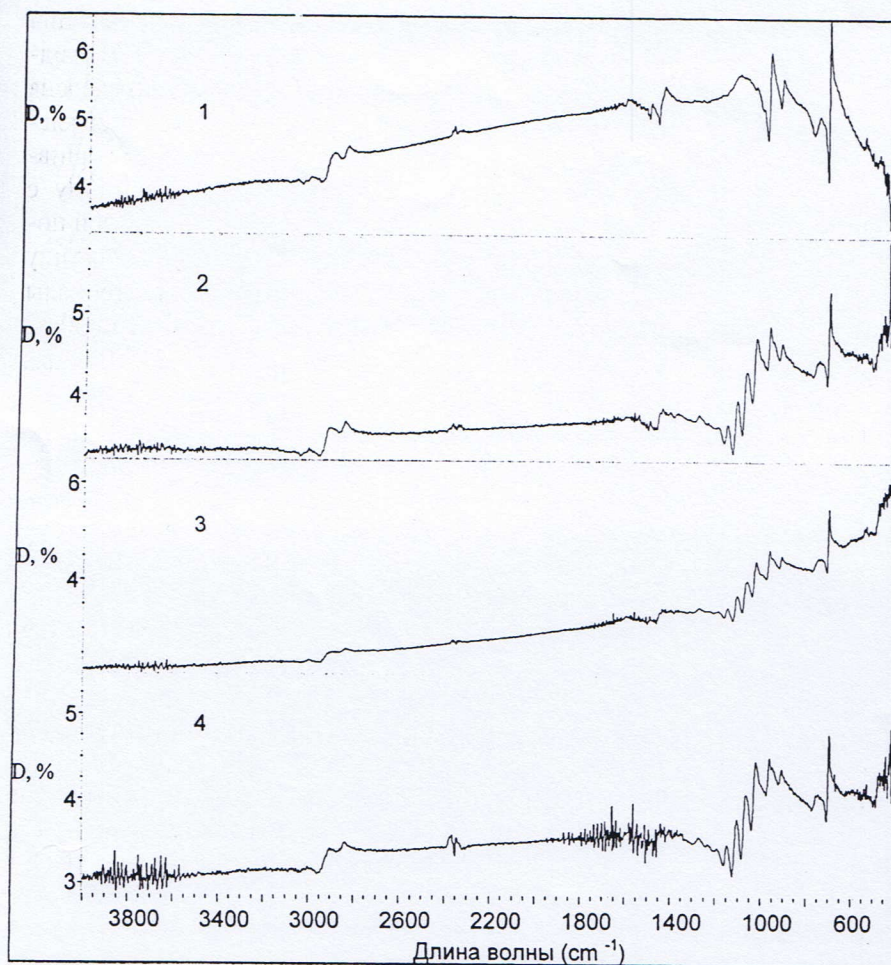


Рис. 3. ИК-спектры продуктов взаимодействия DST-30-01 с жидким тиоколом марки II: 1 — DST-30-01; 2 — DST-30-01 + тиокол марки II; 3 — DST-30-01 + тиокол марки II + ГПК; 4 — DST-30-01 + тиокол марки II + ГПК + ДФГ

нием количества ТЭП содержание золь-фракции будет расти. При введении в систему тиокол-ТЭП аминного активатора ДФГ скорость реакции структурирования возрастает. Кроме того, как видно из рис. 1, началу процесса структурирования (рост вязкости) предшествует индукционный период, который с увеличением концентрации ДФГ уменьшается. При содержании амина в количестве 0; 0,6; 2,2 и 3,8 мас. ч данный период длится 90, 29, 19 и 11 минут соответственно. Принято считать [2], что атом азота ДФГ, образуя водородную связь с протоном меркаптана, активизирует HS-группу. Этим объясняется рост скорости реакции структурирования и снижение индукционного периода. Данное утверждение подтверждается и тем, что с увеличением концентрации ГПК в два раза (в отсутствие ДФГ) скорость и индукционный период процесса меняются незначительно (рис. 2). Однако по результатам золь-гель

анализа наблюдается снижение золь-фракции с увеличением количества ДФГ. В работе [8] показано, что в присутствии кислорода (окислительно-восстановительная система на основе ГПК, ДФГ и альтакса (дисульфида)) наблюдается снижение вязкости растворов непереломных каучуков в течение довольно длительного времени, свидетельствующее о развитии окислительно-деструктивных процессов. Дисульфидные связи в цепи жидкого тиокола совместно с ДФГ, вероятно, оказывают аналогичное воздействие на развитие окислительной деструкции полибутадиеновых блоков ГЭП, и с увеличением содержания амина эти процессы развиваются более интенсивно. Это предположение подтверждается экспериментальными данными, представленными в табл. 2.

При увеличении содержания ДФГ прочностные показатели композитов снижаются. Таким образом, присутствие аминного активатора образования свободных серосодержащих радикалов в результате взаимодействия ГПК с меркаптанами способствует развитию деструктивных процессов в системе тиокол — ТЭП.

Анализ ИК-спектров полученных образцов показал, что в результате введения в систему тиокол — DST как ГПК, так и ГПК совместно с ДФГ, происходит смещение линии колебания C-H атомов двойной связи 1,2-присоединения полибутадиена с 915 на 922 см⁻¹ (рис. 3). Линия колебания (970 см⁻¹) C-H атомов двойной связи 1,4-присоединения не меняется. Кроме того, область колебаний C-H связей альфа-метилевого атома (1460 см⁻¹) полностью исчезает с образованием множественных пиков в области 1500—1750 см⁻¹, что свидетельствует о протекании процесса структурирования по двойным связям [9]. На основании этого можно предположить, что присоединение олигомерных молекул тиокола к блок-сополимеру происходит по двойным связям 1,2-присоединения.

2. Влияние блок-сополимера, ГПК иДФГ на физико-механические свойства получаемых продуктов

Наименование ингредиента	Содержание, мас. ч.	Условная прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение, %
ГПК	8,2	5,9	880
	11,0	4,4	750
	16,4	4,8	790
ДСТ-30-01	70	3,9	880
	90	4,4	850
	120	5,9	720
	180	7,6	660
ДФГ	0	8,2	740
	0,6	7,7	820
	2,2	6,3	830
	3,8	5,9	880

Примечание. Состав базовой композиции: тиокол — 100 мас. ч.; ДСТ-30-01 — 120 мас. ч.; ГПК — 8,2 мас. ч.; ДФГ — 3,8 мас. ч.

Величина энергии активации изучаемого процесса структурирования системы тиокол — ТЭП составила 49 кДж/моль, что вполне соизмеримо с энергией активации реакций окислительно-восстановительных систем на основе ГПК [7].

Оценка физико-механических показателей модифицированных материалов показала, что они определяются, главным образом, содержанием ДСТ-30-01, концентрацией ГПК иДФГ (табл. 2). Наличие карбоцепного блок-сополимера обеспечивает возрастание прочностных и эластических свойств по сравнению со стандартными вулканизатами тиокола.

Таким образом, в результате проделанной работы установлена возможность химической модификации тиокола марки II бутадиен-сти-

рольным термоэластопластом. Изучена реакция структурирования системы тиокол — ТЭП гидропероксидом изопропилбензола и определена роль аминного активатора в процессе отверждения. Установлено, что межмолекулярные сшивки протекают по радикальному механизму с участием молекул тиокола и кратных связей полибутадиеновых блоков, образованных по типу 1,2-присоединения. Полученные материалы превосходят по физико-механическим свойствам стандартные вулканизаты полисульфидных олигомеров в 2—3 раза.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Лабукин А. Л.** Антикоррозионные и герметизирующие материалы на основе СК. Л.: Химия, 1982. 214 с.
2. **Аверко-Анганович Л. А., Кирпичников П. А., Смылова Р. А.** Полисульфидные олигомеры и герметики на их основе. Л.: Химия, 1983. 128 с.
3. **Хакимуллин Ю. Н., Валеев Р. Р., Губайдуллин Л. Ю.** и др. Отверждение тиоколовых герметиков в присутствии отдельных соединений // Пласт. массы. 2002. № 7. С. 33—36.
4. **Идиятова А. А., Хакимуллин Ю. Н., Гафуров Ф. Ш., Лиакумович А. Г.** Вулканизация жидких тиоколов оксидом цинка // Каучук и резина. 2002. № 4. С. 25—29.
5. **Новаков И. А., Нистратов А. В., Семенов Ю. В.** и др. Антикоррозионные покрытия на основе тиоколового герметика // Клеи. Герметики. Технологии. 2005. № 8. С. 17—20.
6. **Новаков И. А., Новопольцева О. М., Кракшин М. А.** Методы оценки и регулирования пластоэластических и вулканизационных свойств эластомеров и композиций на их основе. М.: Химия, 2000. 240 с.
7. **Долгопоск Б. А., Гинякова Е. И.** Окислительно-восстановительные системы как источники свободных радикалов. М.: Наука, 1972. 240 с.
8. **Блох Г. А.** Органические ускорители вулканизации каучуков. М.: Химия, 1964. 544 с.
9. **Мальшев А. И., Помогайбо А. С.** Анализ резин. М.: Химия, 1977. 232 с.

Издательство "Наука и Технологии" предлагает вашему вниманию **НОВЫЙ журнал "ВСЕ МАТЕРИАЛЫ. Энциклопедический справочник"**

С июля 2006 г. выходит в свет ежемесячный производственный и научно-технический журнал "ВСЕ МАТЕРИАЛЫ. Энциклопедический справочник" для менеджеров, работников промышленности, научно-исследовательских и проектно-конструкторских институтов.

Главный редактор журнала "ВСЕ МАТЕРИАЛЫ. Энциклопедический справочник" академик РАН А. А. Берлин.

В журнале приведена полная информация о самых различных свойствах черных и цветных металлов, сплавов, чугунов, композитов, пластмасс, керамики, стекол, клеев, герметиков, связующих, каучуков, лакокрасочных материалов, резин, растворителей, стройма-

териалов, материалов для упаковки, драгметаллов и др.

Стоимость журнала на 2-е полугодие 2006 г. — 6240 руб./на квартал — 3120 руб./на месяц — 1040 руб., в т. ч. НДС 10 %.

Журнал распространяется только по подписке, которую можно оформить с любого номера (до 25 числа предподписного месяца):

в ОАО "Агентство Роспечать",
подписной индекс — 18045

по безналичному расчету: ИНН 7728161750,
000 "Наука и Технологии",
р/с 40702810500180001470 в ОАО "МИНБ",
Москва, к/с 30101810300000000600,
БИК 044525600.

В графе "Назначение платежа" указывается: подписка на журнал (название журнала) на (срок). Укажите адрес, ИНН, название организации (или ФИО получателя), телефон. (Только при подписке в редакции по безналичному расчету подписная цена журнала включает и стоимость пересылки.)

Редакция приглашает авторов и авторские коллективы к сотрудничеству по указанной выше тематике. Авторам опубликованных статей выплачивается гонорар. По вопросам формирования редакционного портфеля обращаться по адресу: 107076, Москва, Стромьинский пер., 4/1, стр. 3. Тел./факс: (495) 651-21-23; e-mail: admin@nait.ru. <http://www.nait.ru>.

