

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ПОЛИСУЛЬФИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ

Изучены свойства растворов полисульфидных олигомеров в растворителях различной природы. Показано, что динамическая вязкость изученных систем зависит от соотношения параметров растворимости растворителя и тиокола. Обнаружено, что на физико-механические свойства получаемых ПК влияют параметр растворимости и скорость удаления растворителя, определяемая его температурой кипения.

**Ю. В. СЕМЕНОВ¹, К. Ю. ЗЕРЩИКОВ¹,
М. А. ВАНИЕВ²**
¹ООО «КОНСТАНТА-2»,
²Волгоградский государственный технический университет

Одним из направлений применения полисульфидных олигомеров (ПСО) в промышленности является создание композиций для антикоррозионной защиты. В частности, содержащий технический углерод герметик У-30М на основе тиокола марки II рекомендован для защиты строительных конструкций и сооружений от коррозии [1, 2]. Однако, отвержденные ПК не обладают достаточными физико-механическими свойствами, стойкостью к агрессивным средам, а также адгезией к металлам. Одним из вариантов устранения вышеуказанных недостатков герметика У-30М является совместное его использование в системе антикоррозионного ПК «Констакор» с участием адгезионного (эпоксидная смола) и антидиффузионного (перхлорвиниловая смола) слоев [3, 4]. Применяемый в данной системе герметик У-30М имеет высокую вязкость и способен наноситься лишь шпателем. Разбавление обеспечивает улучшение технологических свойств и инвариантность способов нанесения состава. В то же время растворитель может негативно влиять на процесс отверждения, структуру сетки отвержденного ПК и, соответственно, на комплекс свойств материала [5].

Цель данной работы заключалась в исследовании влияния природы растворителя на реологические характеристики композиций и упруго-прочностные свойства отвержденных ПК.

В качестве объекта исследований нами был выбран олиготиол марки II как основной компонент герметика У-30М. Растворы олигомера готовили в растворителях различной природы, которые подбирали с учетом температуры кипения, полярности и плотности энергии когезии, свойства растворителей представлены в табл. 1).

Методом ротационной вискозиметрии установлено, что, независимо от применяемого растворителя, с изменением скорости сдвига наблюдается снижение динамической вязкости, что говорит о псевдопластичном характере течения изучаемых составов (рис. 1).

Следует отметить, что характер течения растворов олиготиола не зависит от параметра растворимости растворителя, а природа растворителя при этом оказывает свое влияние на степень взаимодействия олигомеров друг с другом.

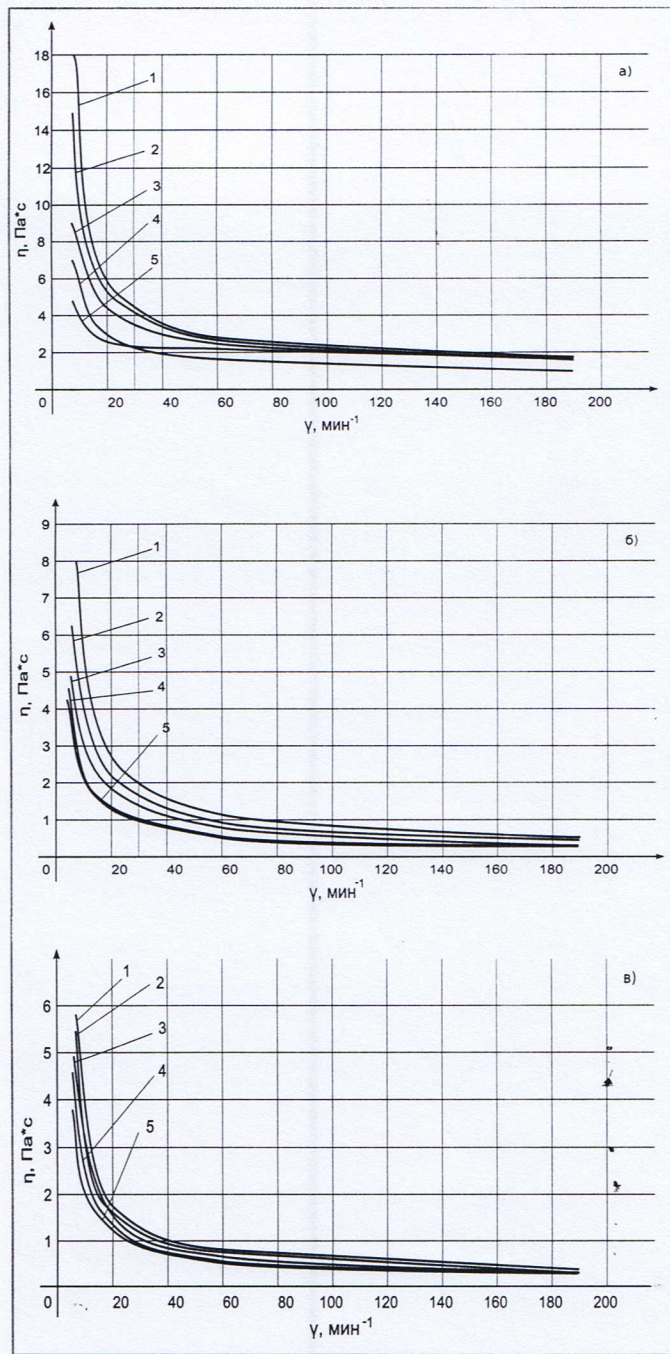


Рис. 1. Влияние природы растворителя на зависимость динамической вязкости от скорости сдвига: метилхлорид (1), этилацетат (2), толуол (3), ацетон (4), циклогексанон (5). Концентрация тиокола: а) 80%, б) 60%, в) 50%

С уменьшением концентрации данное влияние проявляется в меньшей степени и характер течения растворов становится практически одинаковым. При концентрации 50%-е растворы отличаются только значением вязкости.

Как видно из рис. 2, вязкость системы существенно зависит от параметра растворимости (δ) растворителя. Наибольшей вязкостью обладают растворы при значениях δ равных 19,0-19,5 (МДж/м³)^{0,5}. Причем, данная закономерность проявляется в большей степени при малых скоростях сдвига и мало зависит от концентрации олигомера.

Наличие экстремума на кривых $\eta = f(\delta)$ обусловлено, вероятно, высокой степенью термодинамического сродства в системе ПСО-растворитель, так как значения δ жидких тиоколов изменяются в пределах 18,5-19,5 (МДж/м³)^{0,5}. Нами установлено, что именно при этих значениях δ система характеризуется наибольшей вязкостью. Вместе с тем, в случае применения растворителей с параметром растворимости ниже 18,5 и выше 19,5 (МДж/м³)^{0,5} исследуемые композиции отличаются более низкой динамической вязкостью. Таким образом, установлено, что параметр растворимости растворителя оказывает влияние только на значение вязкости растворов ПСО и не определяет характер течения изученных систем в заданном интервале концентраций олигомера.

В рамках поставленной задачи проведена оценка влияния растворителей на изменение упруго-прочностных показателей. Выявлено, что разрывная прочность и относительное удлинение зависят от параметра растворимости низкомолекулярного растворяющего компонента (рис. 3.). Наихудшими физико-механическими свойствами характеризуются системы, в которых использованы растворители с δ 18,5-19,9 (МДж/м³)^{0,5}. Это связано с тем, что с улучшением термодинамического сродства растворителя по отношению к ПСО происходит разрушение ассоциатов олигомерных молекул, и, следовательно, надмолекулярной структуры материала [8]. В процессе отверждения такой композиции формируется материал, характеризующийся неравновесным состоянием и слабо упорядоченной структурой пространственной сетки. Та-

Таблица 1.

Ассортимент использованных растворителей и их некоторые свойства.

Наименование	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$ [5]	Параметр растворимости [5], (МДж/м ³) ^{0,5}	Диэлектрическая проницаемость [6], ϵ
Этилацетат	77,1	18,56	6,0
Циклогексанон	155,6	20,16	19,0
Ацетон	56,2	19,93	23,2
Метилхлорид	39,9	20,26	-
Толуол	110,6	18,18	2,3
Метилацетат	56,3	19,36	6,8
P-4 ГОСТ 7827-74	-	17,97	7,5

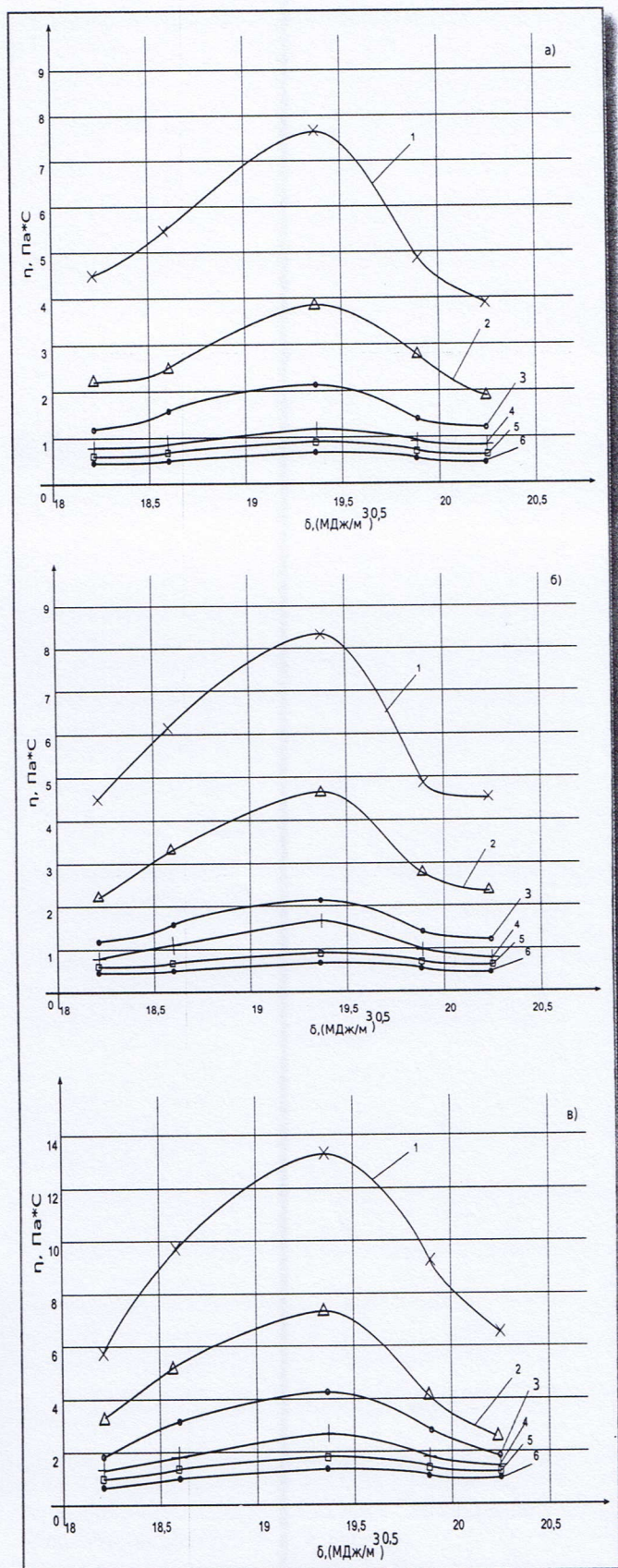


Рис. 2. Изменение динамической вязкости композиции в зависимости от параметра растворимости растворителя и скорости сдвига. Содержание тиокола марки II: а) 50%, б) 60%, в) 70%. Кривые 1-6 получены при скоростях сдвига 6, 12, 24, 48, 96, 192 мин⁻¹ соответственно

Таблица 2.

Влияние температуры кипения и скорости испарения растворителя на упруго-прочностные свойства и степень сшивки отверждающих агентов

Наименование растворителя	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	$K_{\text{исп}}, \text{c}^{-1}$	$M_c, \text{г/моль}$	$\sigma_p, \text{МПа}$	$\epsilon, \%$
Метиленхлорид	39,95	0,56	4400	2,4	140
Ацетон	56,24	0,41	3500	2,4	150
Этилацетат	77,11	0,34	3100	2,5	155
Толуол	110,62	0,25	2800	2,5	165
Циклогексанон	155,56	0,18	2650	2,7	255
P-4		0,20	2750	2,8	215

Примечание. M_c – средняя молекулярная масса отрезка цепи между двумя поперечными связями.

ким образом, установлено, что при использовании агентов с параметрами растворимости около 18 и 20 (МДж/м³)^{0,5}, разрывная прочность и относительное удлинение достигают максимальных значений.

Из полученных результатов следует, что при разработке полимерного материала для ПК на основе растворных тиоколовых систем следует использовать растворители со значениями δ , отличающимися от параметра растворимости ПСО. В этом случае материал характеризуется более высокими физико-механическими показателями.

Известно [5], что разбавители или пластификаторы способствуют созданию условий для более эффективно отверждения олигомеркаптанов с образованием продуктов с более высокой плотностью химических цепей сетки. Очевидно, что время нахождения растворяющего агента в формирующемся ПК определяется его летучестью или температурой кипения. Нами установлено, что при использовании агента с пониженной летучестью физико-механические показатели получаемых материалов характеризуются наибольшими значениями (табл. 2). Это связано с тем, что высококипящие растворители на начальной стадии отверждения дольше остаются в объеме композиции. При этих условиях обеспечивается наибольшая подвижность молекул олигомера, что способствует более полному взаимодействию и превращению функциональных групп. Это отражается на степени межмолекулярной сшивки, которая в итоге возрастает и способствует увеличению значений упруго-прочностных свойств материала.

Широко используемый в антикоррозионной защите и лакокрасочной промышленности комплексный растворитель марки P-4 характеризуется значением параметра растворимости, равным 17,97(МДж/м³)^{0,5}, а также отличается широким интервалом температур кипения благодаря наличию в данном составе компонентов с $T_{\text{кип}}$ 56,24 °С, 110,62 °С и 126,11 °С (бутилацетат). В связи с чем, при разбавлении ПСО комплексным растворителем P-4, содержащем в своем составе бутилацетат, ацетон и толуол в массовом соотношении 12/26/62 соответственно [6], система характеризуется наименьшей вязкостью (рис. 2) и лучшими упруго-прочностными свойствами (табл. 2). Полученные результаты хорошо согласуются с ранее выявленными закономерностями.

Таким образом, в результате проделанной работы установлено, что для получения композиций на осно-

ве ПСО с наименьшей вязкостью и наилучшими упруго-прочностными свойствами получаемых отвержденных ПК необходимо использовать растворители характеризующиеся значением параметра растворимости менее 18 и более 20 (МДж/м³)^{0,5}, а также с достаточно высокой температурой кипения. В частности выявлено, что растворитель P-4 вполне удовлетворяет сформулированным выводам и может применяться в качестве разбавителя тиоколовых герметиков.

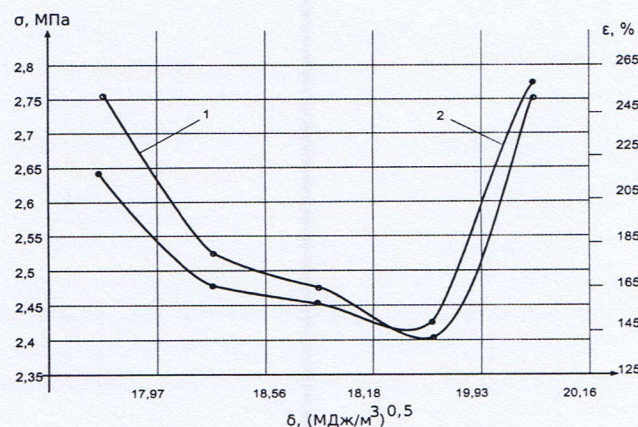


Рис. 3. Зависимость упруго-прочностных свойств отверждающих агентов от параметра растворимости: 1 — разрывная прочность; 2 — относительное удлинение

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. СНиП 2.03.11-85. Защита строительных конструкций от коррозии. Госстрой России. М.: ГУП ЦПП, 2002.
2. МСН 214-74 ММСС-СССР Сборник технологических инструкций по защите от коррозии. М: ЦБТИ.1974.
3. Зерщиков К. Ю., Волобуев С. А., Слепокуров Н. А., Семенов Ю. В., Ваниев М. А. // Способ получения антикоррозионного покрытия на основе полисульфидного каучука. Пат. РФ 2268277, опубл. Б. И. №2 2006 г.
4. 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.
5. Аверко-Антонович Л.А., Кирпичников П.А., Смылова Р.А. Полисульфидные олигомеры и герметики на их основе.Л.:Химия, 1983.
6. Дринберг С. А., Ицко Э. Ф. Растворители для лакокрасочных материалов: справочное пособие. Л.: Химия, 1980.
7. Каверинский В. С., Смехов Ф. М., Скворцова Н. А., Лебедева И. З. Удельное электрическое сопротивление и диэлектрическая проницаемость органических растворителей// Лакокрасочные материалы. 1978. № 6. С. 44-46.
8. Каргин В. А., Слонимский Г. В. Краткие очерки по физико-химии полимеров. М: Химия, 1967.