

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

СБОРНИК ТРУДОВ

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

26-28 сентября 2023 года

Дзержинск

**Нижний Новгород
2023**

УДК 678
ББК 35.71+35.74я43
С23

С23 **Сборник трудов. Тезисы докладов IV Международной научно-технической конференции «Современные достижения в области клеев и герметиков: материалы, сырье, технологии» – Н. Новгород: Гладкова О.В., 2023. – 293 с.
ISBN 978-5-93530-600-7**

Редакционная коллегия:

Д. А. Аронович, И. И. Козлова

В сборнике опубликованы тезисы докладов, представленных на IV 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 акриловых, уретановых, эпоксидных, силиконовых, тиоколовых 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», «Все материалы. Энциклопедический справочник», «Пластические массы», «Крепёж, клеи, инструмент и ...», «Полимерные материалы», «Ремонт, восстановление, модернизация», «Инженер и промышленник сегодня», «Промышленные покрытия». «Каучук и Резина», «Мир нефтепродуктов», «Промышленная окраска», «ХимАгрегаты».

Спонсоры: АО «ЛИКК» (Липецк), ООО «ЭЛИЗ» (Владимир), ООО «Компания ХОМА» (Москва), ООО «НордХимПро» (Смоленск), ООО «Эластомерик Системс» (Липецк), Ассоциация производителей клеев и герметиков (Москва), ООО «ЦветХром» (Дзержинск).

ISBN 978-5-93530-600-7

© Авторский коллектив, 2023

© Оформление. ИП Гладкова О.В., 2023

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

Председатель:

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

Заместители председателя:

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

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

Члены программного комитета:

Л. М. Амирова, профессор, д. т. н., Казань, Россия

Н. И. Баурова, профессор, д. т. н., Москва, Россия

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

А. Ю. Исаев, к. т. н., Москва, Россия

А. С. Кононенко, профессор, д. т. н., Москва, Россия

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

А. А. Кузнецов, профессор, д. х. н., Москва, Россия

Н. А. Лавров, профессор, д. х. н., Санкт-Петербург, Россия

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

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

О. И. Сидоров, академик РАЕН, д. т. н., Дзержинский МО, Россия

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

С. А. Угрюмов, профессор, д. т. н., Санкт-Петербург, Россия

А. Е. Чалых, академик РАЕН, профессор, д. х. н., Москва, Россия

Ziyaret Pashayeva, PhD, Baku, Azerbaijan,

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

ОРГКОМИТЕТ

Председатель: П. В. Корниенко, к. х. н.

Ученый секретарь: И. И. Козлова, к. х. н.

Члены оргкомитета: Д. А. Аронович, к. х. н.; Е. А. Куварина,
О. А. Лепендина, С. В. Магачева, О. Ф. Савина
О. А. Синеокова, А. Е. Смирнов

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

1. Новые разработки НИИ полимеров 13
П. В. Корниенко, В. П. Луконин
2. Научно-техническая деятельность д. т. н., профессора Алефтины Петровны Петровой в области клеящих материалов 17
Исаев Ю. А.
3. Отечественное сырье для востребованных клеевых композиций 22
Л. Р. Люсова, Н. П. Борейко
4. Роль фазовых равновесий и взаимодиффузии в формировании адгезионных соединений 24
А. Е. Чалых
5. Адгезионноспособные поливинилхлоридные пластизоли (обзор) 25
И. И. Козлова
6. Ионные жидкости и ионно-жидкостные мономеры в полимерной химии 34
З. Н. Пашаева, М. Дж. Ибрагимова, Ф.М. Абдуллаева, Б.Ф. Багирова
7. Фотоиницирующие системы, чувствительные к видимому диапазону, для создания фотоотверждаемых клеевых композиций 37
М. В. Арсеньев, С. А. Чесноков
8. Эффективность применения методов термомеханического анализа для разработки клеевых и герметизирующих материалов 38
С. Н. Гладких
9. Функционально-градиентные материалы: получение, свойства, применение 46
Л. М. Амирова, К. А. Андрианова
10. Клеи на основе водорастворимых сополимеров 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната натрия с производными акриловой и метакриловой кислот 51
Л. Б. Якимцова, Э. Т. Крутько
11. Основные направления развития адгезионных материалов на основе полиуретанов 57
Д. С. Барута, М. Н. Лёшина, В. В. Соколова, Н. А. Петровская, К. В. Шишин
12. Влияние химической и физической модификации на формирование структуры эпоксидных полимеров 65
В. Ф. Строганов
13. Работы профессора Додонова В. А. в области реакционных акриловых адгезивов 71
А. В. Гуцин

14. Стратегическое партнёрство АПКГ – предприятие – вуз в подготовке кадров для индустрии клеев и герметиков России
Ю. А. Наумова 78
15. New Crackless Process for production of odorless cyanoacrylate adhesives
Vladimir Tchaplinski 79
16. Ненасыщенные поликетоны – олигомеры нового типа как основа полимерных материалов с уникальным комплексом свойств
О. И. Сидоров, Н. Е. Евсеев, Д. А. Беляков, К. А. Дубков, Д. В. Плешаков, А. Н. Осавчук 81
17. Фенолформальдегидная смола, модифицированная алкилароматическими углеводородами легкой флегмы от процесса каталитического крекинга
М. Д. Ибрагимова, Ф. А. Амиров, С. Т. Байрамова, Т. А. Ибрагимова, Ф. М. Абдуллаева, З. Н. Пашаева 83
18. Разработки в области анаэробных адгезивов и герметиков. Влияние мономерной основы на свойства анаэробных адгезивов (обзор)
Д. А. Аронович 90
19. Фиксация соединений «вал–подшипник» шпиндельных узлов металлообрабатывающего оборудования с применением полимерной анаэробной наноконструкции
А. С. Кононенко, Т. А. Кильдеев 92
20. Гомо- и сополимеризация функциональнозамещенных норборниловых эфиров
М. Д. Ибрагимова, В. С. Кадырлы, Э. Г. Махмудова, Р. А. Расулова, Х. М. Мамедова 97
21. Новые тенденции развития контролируемого синтеза функциональных полимеров в условиях радикального инициирования
Д. Ф. Гришин 99
22. Наноконструкционные праймеры для функциональных полимерных покрытий
Э. Т. Крутько, А.С. Антонов, В.А. Струк, П.В. Клочко, Д.В. Нахват 101

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

23. Сополимеры альфа-олефинов и малеинового ангидрида – реакционно-способные модификаторы-соотвердители эпоксидных систем
Н. П. Безруков, Н. М. Смирнова, В. Я. Мелехина, А. В. Власова, С. В. Антонов, В. Н. Тарасов, И. О. Ермаков 107
24. Новые термопластичные полимеры сопряженных диенов – перспективные компоненты клеевых и герметизирующих композиций
В. А. Розенцвет, Д. М. Ульянова, Н. А. Саблина, А. А. Стыценок 109

25. Биодegradуемые материалы медицинского назначения на основе привитых сополимеров акрилатов на коллаген, полученные в условиях фотокатализа 110
Л. Л. Семенычева, В. О. Часова, Н. Б. Валетова, Д. Г. Фукина, А. В. Корягин, О. Н. Смирнова, Е. В. Сулейманов
26. Особенности межфазного взаимодействия в системе битум, минеральный порошок, модификатор 111
И. А. Красоткина, В. Г. Никольский, Т. В. Дударева, В. Н. Горбатова, И. В. Гордеева
27. Исследование свойств волокнистых полимерных композиционных материалов с двухфазной схемой армирования 113
Е. А. Косенко
28. Пути решения вопросов импортозамещения при создании эластомерных материалов с улучшенными адгезионными свойствами 115
С. В. Котова, Л. Р. Люсова
29. Влияние обработки в разряде постоянного тока на адгезионные свойства полиэтиленнафталата и поликетона 116
М. С. Пискарев, А. В. Зиновьев, А. С. Кечекьян, А. Б. Гильман, А. А. Кузнецов
30. Получение клеевых соединений лент СВМПЭ 119
М. С. Пискарев, А. В. Зиновьев, Е. К. Голубев, Т. С. Куркин, А. А. Кузнецов, А. Б. Гильман, А. А. Озерин
31. Сравнительные прочностные испытания клеев, применяемых в авиационном остеклении из монолитного поликарбоната 121
Д. Е. Чечин, Д. Н. Петрачков, Н. Р. Глембовский
32. Влияние природы и строения полиолов на эффективность полученных на их основе полиуретановых загустителей 121
Д. С. Барута, М. Н. Лёшина, К. В. Ширшин
33. Адгезионно-активное эпоксиуретановое термозащитное покрытие 123
О. И. Сидоров, В. А. Пильченко, Т. В. Бочкова, В. И. Елизаров, А. В. Кислякова
34. Модификация водно-дисперсионных полимеров на стирол-акриловой основе и исследование характеристик полифункциональных защитных покрытий 125
Р. К. Табаева, Д. И. Каримуллина, В. Ф. Строганов
35. Приборы и методы тестирования самоклеящихся материалов 129
К. А. Мелешко, А. А. Аширбекова, В. В. Шепелевич, А. Е. Гордиенко, А. П. Пушкарёва
36. Высококонцентрированные водные дисперсии акриловых сополимеров в клеевых технологиях 134
С. В. Анисимова, С. М. Павликова, С. С. Головина, Е. А. Гуменникова

37.	Разработка двухкомпонентных бессольвентных полиуретановых клеев для гибкой упаковки <i>В. В. Соколова, Н. А. Давыдова, К. В. Ширишин</i>	136
38.	Нитрозоарены - модификаторы цианакрилатных клеев <i>О. Р. Ключников, Н. А. Храмов, Я. О. Ключников</i>	138
39.	Новые термоотверждаемые олигоимиды с концевыми пропаргильными группами <i>А. А. Кузнецов, В. С. Боченков, А. И. Рыжков, Т. И. Колесников</i>	140
40.	Влияние поверхностно-активных веществ на поверхностные и адгезионные свойства клеевых композиций на основе бутадиен-нитрильных каучуков <i>М. Д. Козорез, С.В. Котова, Л.Р. Люсова, А.Е. Чалых, А.В. Шапагин</i>	141
41.	Новые эпоксиуретановые композиции с повышенной эластичностью для различных сфер использования <i>Н. П. Безруков, Ю. Ю. Яковлев, С. В. Антонов, Н. П. Короткова</i>	143
42.	УФ-отверждаемые полимерные материалы со специальными свойствами <i>О. А. Синеокова, О. С. Сивохина, Н. А. Бондаренко</i>	145
43.	Аппараты вихревого слоя - новое оборудование для изготовления клеев <i>М. А. Карт, С. А. Серегин, В. А. Войтович</i>	150
44.	Влияние кардового сополимера полисульфона на свойства эпоксидных полимеров <i>Е. В. Хохлова, И. Ю. Горбунова, С. В. Полунин, Н. И. Лукашов, А. В. Шапагин</i>	151
45.	Ферроцен как каталитическая добавка суспензионной (со)полимеризации метилметакрилата и стирола <i>Р. Р. Галимуллин</i>	153
46.	Цифровая метрология и подготовка кадров в области метрологического обеспечения машиностроения <i>А. С. Комшин, Е. В. Кречетова</i>	154
47.	Амфильные поли-2-цианоакрилатные наночастицы на основе аддуктов этил-2-цианоакрилата: синтез и характеристика <i>В. А. Вихляева, А. А. Блинкова, Т. С. Серегина, В. А. Дятлов, А. П. Кордюкова</i>	156
48.	Конструкционные радиопрозрачные термостойкие клеевые материалы НИИКАМ для аэрокосмической и других отраслей промышленности <i>В. Ф. Аристов, И. А. Вихров, О. К. Кошелева</i>	157

49.	Сравнительный анализ свойств клеев-расплавов, полученных на базе различных марок бутадиен-стирольных ТЭП <i>Ю. М. Воробьева, К. Ю. Астахов, С. М. Данилов, Н. В. Аветисова</i>	163
50.	Аналитический обзор перспективных методов оценки адгезионных свойств битумных материалов <i>М. Д. Шляпцева, Н. Д. Авдеев, Ю. А. Наумова, Л. Р. Люсова</i>	165
51.	Исследование влияния модифицированных наполнителей на огнезащитные и адгезионные свойства ПВХ-пластизолей <i>А. Г. Степанова, А. В. Яцун, В. Ф. Каблов, Н. А. Кейбал</i>	166
52.	Адгезионные свойства сополимеров 2-акриламида-2-метилпропан-сульфоната натрия <i>Л. Б. Якимцова, Я. К. Мартинкевич, Э. Т. Крутько</i>	168
53.	Метод изготовления стеклопластиковых резервуаров сложной формы <i>А. В. Игнатов, Т. С. Саханова</i>	170
54.	Выбор и испытания герметизирующих составов для применения в оборудовании систем подводной добычи <i>М. В. Коробчук</i>	172
55.	Клеевые композиции и особенности их применения в практике кования лошадей <i>М. В. Коробчук, С. И. Лавров, С. Ю. Концевая</i>	174
56.	Ассортимент промышленных клеев бренда Adhesol <i>А. Ю. Кукович, О. Г. Арнаутова, Д. М. Гаврилова, Т. В. Авдюхова</i>	178

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

57.	Новые полиуретановые клеи Макромер® <i>Е. С. Ильина</i>	180
58.	Новые подходы к созданию клеев с ультранизкой усадкой <i>А. И. Спиридонова, Н. П. Короткова, Е. А. Антипова</i>	181
59.	Водные дисперсии стирол-акриловых сополимеров как эластификаторы полимерцементных клеев и гидроизоляционных мембран <i>А. В. Левицкая, С. В. Анисимова, И. С. Гусев</i>	183
60.	Модификация стирол-акриловых композиций каолином, активированным в аппарате вихревого слоя <i>В. Ф. Строганов, Д. И. Каримуллина, Р. К. Табаева, М. О. Амельченко</i>	185
61.	Эффективный термостойкий антипор для пропитки литья <i>Н. А. Устюжанцева, О. С. Сивохина, А. Ф. Мухомов, О. А. Синеокова</i>	189
62.	Акриловая клеевая композиция с двойным механизмом отверждения <i>В. А. Варакина, О. А. Синеокова, О. С. Сивохина, Н. А. Устюжанцева</i>	191

63.	Снижение удельного объемного сопротивления металлсодержащего наполнителя при создании высоконаполненной полимерной композиции <i>О. И. Сидоров, А. Н. Осавчук, Д. А. Федоров</i>	194
64.	Защитные покрытия для увеличения абразивной устойчивости изделий авиационного остекления из поликарбоната <i>А. Ю. Буднев, О. Ф. Просовский, А. Н. Исамов, Ю. О. Просовский, Д. Е. Чечин, В. А. Смольянинов</i>	195
65.	Оценка влияния молекулярно-массовых характеристик на адгезионные композиции на основе термоэластопластов <i>Е. И. Антман, Л. Р. Люсова, Л. С. Шибряева</i>	197
66.	Синтез и свойства олигоуретанакрилатов для защитно-упрочняющих покрытий <i>О. С. Сивохина, О. А. Синеокова, Д. А. Аронович</i>	199
67.	Современная анаэробная герметизирующая прокладка Анатерм-508 <i>Н. А. Бондаренко, О. С. Сивохина, А. Ф. Мурох</i>	202
68.	Связующие на основе эпоксиноволачных акрилатов <i>Н. А. Бондаренко, О. А. Синеокова</i>	205
69.	Исследования в области оценки качества клеевых соединений в машиностроении <i>Н. С. Минчева, Е. В. Кречетова</i>	208
70.	Исследования влияния шероховатости поверхности при использовании электроемкостного метода контроля <i>Д. С. Маркова, Е. В. Кречетова</i>	210
71.	Определение температуры стеклования препрегов методом ДСК <i>К. И. Карезин, Е. И. Попова, О. А. Белова, Е. А. Зотова, Р. Е. Невский, А. В. Соковишин</i>	211
72.	Органические производные Sb(V) с метакриловой кислотой как потенциальные сшивающие агенты акрилатной клеевой композиции <i>А. В. Гуцин, Е. А. Лаханина, В. Р. Вахитов</i>	214
73.	Исследование быстоотверждающихся клеев на основе алкоксицианакрилатов <i>О. Н. Кленович, О. А. Синеокова, Д. А. Аронович</i>	216
74.	Исследование степени отверждения (полимеризации) (мет)акриловых мономеров с помощью метода ИК-спектроскопии на ИК-Фурье спектрометре IRAffinity ф. Шимадзу (Япония) <i>А. А. Малышева, С. В. Балашов</i>	220
75.	Исследование физико-химических свойств паст сослоения для многослойных металлокерамических корпусов <i>В. В. Лоскутов</i>	222

76. Синтез высокодисперсного полиметилметакрилата для формовочных композиций 224
Н. Ю. Ладилова, Г. Л. Куликова, О. А. Сивова, П. В. Корниенко
77. Влияние эмульгирующей системы на агрегативную устойчивость полимерных частиц высококонцентрированных водно-дисперсионных клеев 226
В. Э. Малков, Н. Ю. Ладилова, П. А. Николашкина, О. А. Сивова, П. В. Корниенко
78. Способ получения анионоактивного эмульгатора для водно-дисперсионных полимерных композиций 228
П. А. Николашкина, Н. Ю. Ладилова, В. Э. Малков, А. М. Бурмистрова, П. В. Корниенко
79. Синтез суспензионного низковязкого полистирола для модификации герметизирующих композиций 230
О. А. Сивова, Н. Ю. Ладилова, В. Э. Малков, П. В. Корниенко
80. Антикоррозионные герметики в авиационной промышленности 232
И. С. Макущенко, И. А. Козлов, А. А. Евдокимов
81. Модификация клеев продуктами химической переработки полиэтилентерефталата 233
Р. Л. Веснин, Е. С. Орлова, М. А. Вохмянин
82. Двухслойные поли-2-цианоакрилатные наночастицы как носитель для внутриклеточной доставки полинуклеотидов 235
А. П. Кордюкова, А. А. Блинкова, Т. С. Серегина, В. А. Дятлов, В. А. Вихляева
83. Выбор клеевой системы и технологии склеивания комплектующих корпусных пиротехнических изделий на основе полиамида 236
Н. С. Мясникова, И. Н. Шестаков, А. С. Кузнецов

ДОКЛАДЫ ЗАОЧНЫХ УЧАСТНИКОВ

84. Адгезионные свойства нанокомпозитов на основе полиэтилена низкой плотности 238
Н. Т. Кахраманов, Х. В. Алахвердиева
85. Силоксановые тиксотропные компаунды, предназначенные для защиты высоковольтных полупроводниковых приборов 239
О. В. Неёлова, А. С. Бекмурзова
86. Сравнительная оценка эпоксидно-диановых смол от разных производителей 241
Ю. С. Кочергин, В. В. Золотарева, Е. Э. Самойлова
87. Свойства клеевых композиций на основе тирана, отвержденных смесью аминных отвердителей 243
Ю. С. Кочергин, Л. Д. Карат, Е. Э. Самойлова

88.	Исследование межфазных явлений в трехслойном полимерном покрытии магистральных труб <i>Ю. С. Кочергин, В. В. Золотарева, Е. Э. Самойлова</i>	245
89.	Внутренние напряжения в эпоксидном праймере трехслойного защитного покрытия магистральных труб <i>Е. Э. Самойлова, Ю. С. Кочергин</i>	247
90.	Клеи на основе эпоксидного олигомера и дициандиамида <i>Д. И. Воробьева, И. Ю. Горбунова, А. В. Орлов</i>	249
91.	Влияние эпоксифосфазенового олигомера на прочностные и адгезионные свойства связующих на основе эпоксидиановой смолы <i>С. С. Малаховский, Н. В. Костромина, Ю. В. Олихова, И. Ю. Горбунова</i>	251
92.	Синтез 2-метил-5-винилпиридина и поли-2-метил-5-винилпиридина для клеев и ионообменных материалов <i>М. А. Суровцев, А. А. Курочкин, В. Б. Сиднев, А. С. Шуткин</i>	253
93.	Усовершенствованный состав гидроизоляционного материала для повышения надежности ГТС <i>А. А. Петров, М. Р. Сабиров</i>	255
94.	Создание литейных модельных комплектов из отходов производства с помощью технологии склеивания <i>М. Л. Калиниченко</i>	257
95.	Использование древесных отходов в качестве заполнителя полимерного композита <i>В. А. Бондарев, Т. Н. Стородубцева, О. И. Шакирова</i>	259
96.	Декорирование пористого фаянса высокотемпературной деколью с низкотемпературным обжигом <i>Г. Н. Папулова</i>	262
97.	Сопоставительные характеристики полиуретановых гелей различной химической природы <i>Г. И. Горяйнов, О. Н. Саракуз, А. К. Батанов, К. А. Батанов</i>	264
98.	Адгезия на ювенильных и подобных контактах <i>Ю. М. Евдокимов, В. Ю. Прохоров, М. А. Гудков, Э. Ж. Бамба</i>	265
99.	Влияние концентрации Неозона-Д на термостабильность полиуретановых эластомеров типа СКУ-ПФЛ <i>М. В. Перепада, В. Ю. Сеничев</i>	267
100.	Использование полимерной цианакрилатной нанокомпозиции для бездеформационной фиксации заготовок при фрезерной обработке <i>А. С. Кононенко, Р. Р. Хаббатуллин</i>	269

101.	Применение акриловых композиций марки Квант, отверждаемых ультрафиолетом, в качестве защитного покрытия кварцевых многомодовых оптических волокон <i>Д. А. Тарасов</i>	273
102.	Термоплавкие отверждаемые герметики на основе хлорбутилкаучука <i>А.Р. Ахмедгораева, Р.Ю. Галимзянова, Н.И. Гараев, Ю.Н. Хакимуллин</i>	275
103.	Влияние дисперсности, текстурных свойств наполнителя и режимов течения на реологические свойства олигомерной композиции <i>Ю. Г. Целищев</i>	277
104.	Диэлектрические характеристики однокомпонентного полиуретана, модифицированного алкоксисиланами в СВЧ радиодиапазоне <i>В. Ю. Чухланов, Н. Н. Смирнова, А. А. Алешин</i>	278
105.	Олигоэфирные циклогексил(мет)акрилатные связующие <i>И. М. Кулиева, Р. В. Алиева, М. Д. Ибрагимова, Ш. Р. Багирова</i>	282
106.	Разработка и исследование клеевого пленочного материала для специальных защитных изделий <i>Л. И. Бондаренко, О. В. Метелева</i>	283
107.	Исследование климатической стойкости тиоколовых и силоксановых герметиков <i>В. О. Старцев, Е. О. Валевин, М. Р. Павлов, А. А. Скурта</i>	285
108.	Оценка качества клея клеевого соединения <i>А. А. Варламов, Н. В. Копейкин</i>	287
	Рекламные материалы спонсоров конференции	289

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

Новые разработки НИИ полимеров

***П. В. Корниенко (kornienko@nicp.ru), В. П. Луконин
НИИ полимеров***

В докладе представлены основные результаты исследований и разработок АО «НИИ полимеров» за последние пять лет. Ключевыми направлениями работ института являются:

- конструкционные пенопласты для многослойных композитов;
- оптические (со)полимеры для изделий конструкционной оптики и приборостроения;
- клеевые и герметизирующие материалы различного назначения;
- дисперсионные и растворные (мет)акриловые (со)полимеры различного назначения;
- функциональные (со)полимеры и органические соединения специального назначения.

Разработана [1,2] и внедрена в производство технология получения конструкционных теплостойких полиимидных пенопластов Акримид на основе сополимеров акрилонитрила и метакриловой кислоты. Установлены основные физико-химические закономерности процессов синтеза и пенообразования. Уникальный комплекс температурно-деформационных параметров полимерной матрицы позволяет безальтернативно применять Акримид в современных технологиях склеивания, формования и ламинирования композитных многослойных конструкций в качестве легкого внутреннего заполнителя.

Исследовано [3] влияние различных функциональных добавок (углеродных нанотрубок, наноразмерных оксида цинка и карбида бора, микродисперсного оксида кремния, электропроводящих углеродных волокон и т.п.) и типа сополимерной матрицы на основе акрилонитрила и метакриловой кислоты на процесс пенообразования и основные свойства получаемых пенопластов. Показано, что полученные материалы обладают комплексом свойств, позволяющих их применение в изделиях специального назначения с заданными радиофизическими параметрами.

Исследованы [4] рецептурно-технологические особенности получения конструкционных пенопластов на основе поливинилхлорида. Особенностью разработанных материалов является наличие в структуре полимерной матрицы взаимопроникающих полимерных сеток из

термопластичного ПВХ и системы, сформированной в результате комплекса химических взаимодействий изоцианатных, аминных и ангидридных групп. Установлены [5] основные закономерности влияния химической структуры полимер-полимерной матрицы на физико-химические и температурно-деформационные свойства пенопластов.

Разработаны методы получения теплостойких органических стекол на основе сополимеров циклогексилмалеимида, 5-метилена-1,3-диоксолана-4-она, стирола и метакриловой кислоты. Исследовано влияние природы, соотношения и концентрации функциональных компонентов на оптические и температурно-деформационные параметры сополимеров. Показана принципиальная возможность получения оптических полимеров с теплостойкостью свыше 170°C и высокими прочностными параметрами.

Установлены рецептурно-технологические параметры получения оптических детекторов квантовых частиц на основе функциональных органических соединений и полиметилметакрилата. Показана высокая эффективность системы функциональных добавок (первичный сцинтиллятор – спектросмещающий агент) в области 400-420 нм.

Разработана технология получения оптического монолита на основе полиметилметакрилата толщиной 250-300 мм для применения в качестве заготовок для иллюминаторов сверхглубоководной техники. Исследованы влияния различных функциональных добавок и технологических параметров синтеза на физико-химические и эксплуатационные параметры полимерной матрицы монолита.

Для контровки и герметизации резьбовых соединений новым продуктом в номенклатуре прочных фиксаторов является анаэробный акриловый клей Анатерм-118, представляющий собой однокомпонентный состав с оригинальной иницирующей системой и реакционноспособными олигомерными уретанакрилатами, обеспечивающими высокую скорость отверждения и получение полимера с высокими прочностными свойствами [6].

Для фиксации цилиндрических деталей разработан клей двойного механизма отверждения высокой прочности Анатерм-53. Клей отверждается анаэробно в узких зазорах металлических изделий при нарушении контакта с кислородом воздуха, а также под действием УФ-излучения на поверхности материала для устранения липкости клеевого шва. Клей применяется без активатора, что позволяет использовать его в конвейерных производствах при сборке различных узлов и деталей [6].

Разработан анаэробный тиксотропный герметик Анатерм-527 с повышенной вязкостью и «контролируемой» прочностью для герметизации резьбовых трубных соединений и крупных метрических резьб. За счет того, что герметик обладает повышенным моментом страгивания по сравнению с моментом отвинчивания, обеспечивается разборность резьбовых соединений без их повреждений [6].

Для уплотнения неподвижных разъемных фланцев применяются анаэробные прокладки, представляющие собой высоковязкие, тиксотропные низкопрочные композиции, способные отверждаться в зазорах до 0,3 мм. Разработан новый герметик-прокладка Анатерм-508 ускоренного отверждения, который может наноситься на рабочие поверхности с помощью автоматического дозатора на конвейерной линии производства [6].

Разработана новая термоотверждаемая композиция Анатерм-116 для склеивания материалов с различными коэффициентами термического расширения (металл-керамика). Особенностью Анатерм-116 является образование уникальной полимерной сетки за счет протекания процессов полимеризации по двойным связям и пространственных сшивок при взаимодействии эпоксидных и имидных групп. Уникальная химическая структура определяет высокую тепло- и термостойкость, прочность и адгезию композиции к различным субстратам [7].

Новый антипор марки Анатерм-ПК82 горячего отверждения, предназначенный для вакуумной пропитки литевых деталей, отличается от серийно выпускаемых марок лучшей смываемостью с поверхности и повышенной термостойкостью после отверждения [6].

Термоотверждаемая композиция Анатерм-222 разработана для склеивания металлов, в том числе алюминия и его сплавов, и обеспечивает высокие значения прочности при отслаивании. Наличие в составе клея акрилатных структур с оксазолидоновыми циклами позволяет повысить прочностные характеристики клея при +180°C [8].

Разработаны защитно-упрочняющие УФ-отверждаемые полимерные покрытия для оптических кварцевых волокон Квант-408/409, используемые при производстве оптического кабеля, покрытия Квант-410/411, которые применяются при создании волоконно-оптических гироскопов, а также клеи УФ-отверждения Квант-501, Квант-502, Квант-501М, обеспечивающие необходимые характеристики клеевых соединений при создании различных оптических приборов [9].

Для получения многослойных изделий конструкционной оптики в качестве промежуточных склеивающих материалов разработаны

склеивающая полиуретановая заливочная композиция Унигерм-ПУ-1 [10], а также пленочные клеи на основе полиуретана и поливинилбутираля, обеспечивающих необходимый комплекс оптических, физико-механических и адгезионных свойств.

Изучено влияние рецептурных и технологических параметров получения высокодисперсных (со)полимеров метил(мет)акрилата на химический и гранулометрический состав (микро)суспензионных частиц (со)полимера. Исследуемые (со)полимеры находят широкое применение в быстроотверждаемых формовочных композициях. Показано, что необходимые технические, технологические и эксплуатационные показатели изделий достигаются за счет применения в отверждаемых композициях (со)полимерных частиц размером 10-30 мкм.

Разработан метод получения низкомолекулярного полистирола, применяемого в качестве загустителя в герметизирующих композициях и обеспечивающего необходимую вязкость с требуемыми показателями их «жизнеспособности». Изучено влияние природы и концентрации иницирующих и диспергирующих добавок на молекулярно-массовые и сорбционные характеристики полистирола.

Исследовано влияние химической природы и концентрации эмульгирующих систем для водных высококонцентрированных акриловых латексов, широко применяемых в качестве пленкообразующих полимеров в лакокрасочных материалах, клеях и герметиках. Разработан эффективный метод получения анионоактивных эмульгаторов на основе аммонийных или натриевых солей сульфэтоксилированных оксиэтилированных алкилфенолов. Проведенная работа позволила заменить импортный эмульгатор Disponil AES 60 и обеспечить стабильный выпуск продукции института.

Разработаны методы синтеза низкомолекулярного и высокомолекулярного полифениленоксида – суперконструкционного полимера с уникальным комплексом физико-химических свойств, позволяющим применять разработанные материалы в изготовлении высокоэффективных диффузионных газоразделительных мембран специального назначения.

Литература

1. Корниенко П. В., Горелов Ю. П., Хохлова Т. А., Фаттахова Э. Х., Оселков В. В., Ширшин К. В., Луконин В. П. Конструкционные поли(мет)акрил-имидные пенопласты специального назначения // Сб. тез. докл. XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, Екатеринбург -2016 - Т.2а, С. 83.

2. Козлова И. И., Луконин В. П. 70 лет НИИ полимеров имени академика В. А. Каргина // Пластические массы -2019 - № 7-8, С. 3-6.
3. Ширшин К. В., Корниенко П. В., Шалагинова И. А., Фаттахова Э. Х., Жаринов И. В. «Особенности получения наполненных вспененных композитов на основе поли(мет)акрилимидов» // Пластические массы -2020 -№ 3-4, С. 15-18.
4. Сафонов А. Н., Корниенко П. В., Ширшин К. В., Зайцев С. Д. «Имидсодержащие пенопласты на основе поливинилхлорида и реакционноспособных изоцианатов» // Пластические массы -2023 -№ 3-4, С.16-19.
5. Сафонов А.Н., Корниенко П.В. «Температурно-деформационные характеристики конструкционных полиимидных пенопластов на основе (мет)акриловых сополимеров» // Сб. науч. тр. междунар. науч.-техн. молодеж. конф. «Перспективные материалы конструкционного и функционального назначения» Томск -2022, С. 262-263.
6. Синеокова О.А., Мурох А.Ф., Аронович Д.А. и др. Реакционноспособные клеевые и герметизирующие композиции производства АО «НИИ полимеров» и новые разработки // Крепеж, клеи, инструменты... -2023 -№ 2, С. 40-45.
7. Сивохина О. С., Зайтова Н. В., Хамидулова З. С., Ширшин К. В. Термоотверждаемый акриловый клей высокой прочности // Клеи, герметики, технологии - 2020 - № 6, С. 42-43.
8. Синеокова О. А., Хамидулова З. С., Червякова Г. Н., Белодед Л. Н. Повышение теплостойкости акрилового адгезива оксазолонсодержащими олигоуретанами // Пластические массы - 2019 - № 7-8, С. 45-48.
9. Сивохина О. С., Синеокова О. А., Бондаренко Н. А. УФ-отверждаемые адгезивы для оптоэлектроники // Тез. докл. IX Всероссийск. науч.-практич. конф. с участием молодых ученых «Инновационные материалы и технологии в дизайне». Санкт-Петербург -2023 (в печати).
10. Устюжанцева Н. А., Мурох А. Ф., Шалагинова И. А., Жукова Г. А. Полиуретановая склеивающая композиция // Клеи, герметики, технологии - 2020 - № 7, С. 46-47.

Научно-техническая деятельность д. т. н., профессора Алефтины Петровны Петровой в области клеящих материалов

Ю. А. Исаев (isaevay@viam.ru)

НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ

Алефтина Петровна Петрова поступила на работу в ВИАМ в 1963 году после окончания Московского института тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова. Свой трудовой путь она начала с должности инженера в специализированной лаборатории «Клеи и технологии склеивания», которая была создана в 1959 году в связи с важностью и большим объемом работ по созданию конструкционных и функциональных клеев авиационного назначения.



Лабораторию с момента ее создания возглавил доктор технических наук, Главный химик по клеям Давид Алексеевич Кардашов.

Д. А. Кардашов и руководители основных научных направлений лаборатории - Бек В. И. (эпоксидные клеи), Соловьева В. Н. (феноло-каучуковые клеи), Иванова З. Г. (термостойкие клеи) и другие, стали для Алефтины Петровны учителями, делились с ней своим богатым опытом и помогли за короткий срок сформироваться в ведущего специалиста в области создания клеев авиационного назначения. Ими в процессе выполнения совместных исследований были

отмечены незаурядные способности Алефтины Петровны к научной и организаторской работе. Вот почему уже в 1967 году она была назначена руководством института на должность заместителя начальника лаборатории клеев.

В те годы Алефтина Петровна совмещала руководящую работу с научными исследованиями, результатом которых явился ряд клеев, разработанных ею в соавторстве с другими специалистами, среди которых следует отметить впервые созданный в ВИАМ эпоксидно-каучуковый клей марки ВК-17 конструкционного назначения с повышенными деформационными свойствами. Итогом этих работ явилась кандидатская диссертация, которую она защитила в 1969 году.

В 1970-е годы перед лабораторией были поставлены приоритетные задачи по разработке термостойких клеев специального назначения, и в 1973 году без освобождения от основной должности А. П. Петрова возглавила сектор «Термостойкие клеи». За годы деятельности А. П. Петровой в качестве научного руководителя проводимых в секторе исследований было разработано более 30 марок термостойких клеев, многие из которых обладают уникальными свойствами и до настоящего времени широко применяются в авиакосмической промышленности.

Особо следует отметить организаторскую и научную деятельность А. П. Петровой в работах по созданию клеев и отработке технологии их применения в конструкции МКС «Буран». Среди этих материалов - клей-герметик Эластосил 137-175М (разработан совместно с ФГУП «ГНИИХТЭОС»), который обладает теплостойкостью до 300°С и удлинением до 120%. Он был использован для

склеивания широкой гаммы неметаллических материалов, в том числе для крепления плиточной и других типов теплозащиты, что во многом способствовало эффективному полету космического корабля. Был разработан карборансодержащий кремнийорганический клей ВК-54М с теплостойкостью 1250°C, который в этом изделии был использован для крепления межплиточных уплотнений, что обеспечило отсутствие прогаров конструкции в процессе возвращения из космоса.

Необходимо отметить разработанные под руководством А. П. Петровой карборансодержащие полиуретановые клеи марок ВК-20 и ВК-20М, способные эксплуатироваться при температурах 350 - 400°C длительно и до 1000°C кратковременно. Клей ВК-20М в составе конструкции системы теплозащиты изделий космической техники впервые обеспечил проведение космических исследований в экстремальных условиях планеты Венера при давлении 90 атмосфер в среде углекислого газа и температуре (465 - 485)°C. Клей ВК-20 был применен в конструкции приборной техники космических станций «Венера-9» и «Венера-10» и обеспечил функционирование приборов при проведении научных экспериментов на поверхности планеты.

Помимо клеев ВК-20 и ВК-20М был разработан целый ряд термостойких клеев, которые до настоящего времени не имеют российских аналогов и используются многими предприятиями отрасли – термостойкие клеи ВК-18, ВК-58, ВК-26М, ВС-10Т-У, ВС-350 и другие.

Уникальные разработки, выполненные под руководством и при непосредственном активном участии Алефтины Петровны, явились основой для ее докторской диссертации, которую она блестяще защитила в 1989 году. Ей было присвоено ученое звание профессора. За годы научной деятельности ею получено более 100 авторских свидетельств и патентов на изобретения.

С 2002 по 2015 годы Алефтина Петровна являлась научным секретарем Научно-технического совета института. В последние годы жизни она работала в должности главного научного сотрудника лаборатории № 14 клеев и клеевых препрегов НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ.

Деятельность Алефтины Петровны была поистине многогранной. Профессиональную работу она совмещала с активной просветительской деятельностью. С 1980 по 1991 год она по совместительству работала старшим преподавателем, а затем профессором Центрального института повышения квалификации Министерства авиационной промышленности. Также Алефтина Петровна многие годы сотрудни-

чала с обществом «Знание», на базе которого в качестве научного руководителя семинара «Клеи и технологии склеивания» принимала активное участие в подготовке и проведении конференций и семинаров для работников авиационной отрасли, где многочисленные слушатели, приезжавшие из разных городов России, знакомились с новыми разработками в области клеевых материалов.

Алефтина Петровна внесла неоценимый вклад в дело подготовки высококвалифицированных научных и инженерных кадров ВИАМ и всей авиационной отрасли. Она стояла у истоков создания Учебного центра ВИАМ и являлась профессором кафедры «Материаловедение». Под ее научным руководством более 15 специалистов защитили кандидатские диссертации. Еще одна грань деятельности Алефтина Петровны - исключительная публикационная активность. Она является автором и соавтором 34 монографий и учебных пособий, 396 статей.

Монографии «Основные технологические и организационные рекомендации по применению клеев для склеивания инструментов» (1975 г., в соавторстве с Коротковым Ю. В.), «Материалы на основе металлофосфатов» (1976 г., в соавторстве с Копейкиным В. А. и Рашкован И. Л.), «Термостойкие клеи» (1977 г.), «Полимерные клеи» (1983 г., в соавторстве с Кардашовым Д. А.), «Склеивание инструмента и оснастки в машиностроении» (1985 г., в соавторстве с Кондрашовым Э. К. и Коротковым Ю. В.), «Большой справочник резинщика» (2012 г.) принесли ей заслуженный авторитет и уважение в широких научных кругах России. Среди опубликованных Алефтиной Петровной изданий следует особо отметить справочники «Клеящие материалы» (2002 г.) и «Клеящие материалы. Герметики» (2008 г., в соавторстве с Донским А.А.), а также учебные пособия «Клеи, клеевые связующие и клеевые препреги» (2017 г., в соавторстве с Малышевой Г. В.) и «Терморезактивные связующие для полимерных композиционных материалов» (2021 г., в соавторстве с Мухаметовым Р.Р.). В этих изданиях обобщены сведения об основных типах современных клеящих материалов, в том числе авиационного назначения, их основных свойствах и областях применения. Они являются настольными книгами для специалистов, работающих в областях создания и применения клеящих материалов и связующих в различных отраслях техники, а также для студентов профильных высших учебных заведений.

Алефтина Петровна являлась заместителем главного редактора журнала «Клеи, герметики, технологии», который издается с 2004 г. в издательстве «Наука и Технология» и является одним из самых попу-

лярных журналов этого издательства. Она была активным организатором и участником Международной конференции «Современные достижения в области клеев и герметиков: материалы, сырье, технологии», проводимой в Дзержинске. Алефтина Петровна неоднократно представляла достижения ВИАМ в области создания клеев, клеевых связующих и клеевых препрегов для ПКМ на всероссийских и международных конференциях.

При активном участии Алефтины Петровны в составе коллектива авторов лаборатории подготовлена и опубликована в 2019 г. часть 1 «Клеи, клеевые препреги» тома 10 «Клеи, герметики, резины, гидрожидкости» справочника «Авиационные материалы», где представлены технологические, механические, физико-механические, теплофизические, диэлектрические и другие свойства клеящих материалов авиационного назначения, разработанных за годы деятельности лаборатории клеев, и рекомендованные области их применения.

Петровой А. П. присвоено высокое звание «Почетный авиастроитель», её научная деятельность отмечена памятными медалями и знаками: бронзовыми медалями ВДНХ (1973, 1981, 1986); серебряными медалями ВДНХ (1976, 1989); серебряным знаком «За заслуги перед ВИАМ» II степени; золотым знаком «За заслуги перед ВИАМ» I степени; золотыми медалями им. академика С.Т. Кишкина, «100 лет Н. М. Складову», им. члена-корреспондента АН СССР А. Т. Туманова, им. П. В. Дементьева, им. И. И. Сидорина; юбилейными медалями «85 лет ВИАМ», «90 лет ВИАМ». За заслуги перед космонавтикой Петрова А.П. награждена медалями Г. Е. Лозино-Лозинского и «За создание корабля «Буран». Среди наград А. П. Петровой - памятная медаль «Подвижник просвещения» в память 300-летия М. В. Ломоносова и медаль «В память 850-летия Москвы».

Несмотря на чрезвычайную занятость, Алефтина Петровна всегда старалась выкроить время для того, чтобы почерпнуть новые знания и впечатления. Она как губка впитывала новую информацию, всегда делилась яркими впечатлениями от посещения выставок, музеев и от путешествий, которых было очень много на протяжении ее жизни, включая участие в походе на лыжах к Северному полюсу за северным сиянием и поездку на Камчатку и остров Шикотан. Она побывала практически во всех регионах России и республиках бывшего СССР. Очень любила собирать в лесу чернику и грибы, всегда называла лес источником своей энергии.

Многолетняя деятельность Алефтины Петровны в области создания авиационных клеев, ее уникальный опыт в части разработки

научных подходов к решению триединой задачи «Материал → технология → конструкция» во многом способствует дальнейшему развитию созданных ранее научных направлений по разработке клеев многофункционального назначения, в том числе клеев холодного отверждения, термостойких клеев, клеев со специальными свойствами.

Память о Петровой Алефтине Петровне - многогранной личности, уникальном специалисте, отличавшемся требовательностью к себе и своим ученикам в сочетании с доброжелательностью и желанием помочь во всех делах - навсегда останется в сердцах тех, кому посчастливилось работать рядом с этим удивительным человеком.

Отечественное сырье для востребованных клеевых композиций

Л. Р. Люсова, Н. П. Борейко (lustr@mail.ru)

Институт тонких химических технологий им. М. В. Ломоносова

Новое, зачастую, - хорошо забытое старое, как говорил и умело использовал в своих трудах Роджер Бэкон. В Советском Союзе поддержка науки твёрдо закрепилась в качестве одного из идеологических столпов государства. Советская наука, в том числе и полимерная, подарила миру множество удивительных открытий и изобретений. Мы рассмотрим лишь некоторые из забытых технологий и вспомним их авторов, которые создали не только фундаментальные основы технологических процессов в производстве изделий из эластомеров, но и конкретные изделия.

Важнейшей вехой в создании отечественных клеев для крепления резины к металлу следует считать начатые в 1946 г. на кафедре резины МИТХТ им. М. В. Ломоносова под руководством Ф. Ф. Кошелева и Н. С. Ильина работы по исследованию свойств и разработке клеев на основе хлорированного каучука – хлорнаирита, продукта полного хлорирования хлоропренового каучука, которые велись совместно с АН Армянской ССР и НПО «Наирит».

Они были успешно продолжены под руководством В.А. Глаголева. Им предложено и обосновано применение в качестве модификаторов и эластификаторов клеевой пленки из хлоркаучуков различных эластомеров – хлоропренового (клей № 201) и бутадиенметилвинилпиридинового каучука СКМВП-15.

В совместных работах с выдающимся ученым В. Н. Кулезневым сформулирован принцип - правило бифильности полимерной основы

клеев для крепления резины к металлу, который много лет использовался при разработке отечественных промышленных клеев. К сожалению, в России нет производства указанных полимеров, и предприятия в основном используют линейку клеев Хемосил, который в настоящее время требуется срочно заменить. Вместе с тем в России разработан способ хлорирования диеновых каучуков (СКИ, СКД), которые являются полноценной заменой хлорнаириту. Создание производства хлорированных полидиенов вполне может быть реализовано в нашей стране в кратчайшие сроки.

Нельзя не отметить, что на основе хлоркаучуков и очень интересного в качестве основы адгезионных композиций хлорированного политетрахлоргексатриена, синтезированного в институте химии АН Армянской ССР, созданы клеи, конкурентоспособные с импортными аналогами. По адгезионным свойствам хлорированный политетрахлоргексатриен превосходит все известные адгезионноактивные полимеры и ждет синтетиков, которые могли бы осуществить синтез.

Знаменитый клей Назарова, известный также как карбинольный клей, применяется в оптической, инструментальной, авиационной, авторемонтной и других отраслях промышленности со времен Великой Отечественной войны. Создателями клея являются выдающиеся ученые - гордость и слава великого русского народа и Советской страны, академики А. Е. Фаворский и И. Н. Назаров.

Открытая ещё в 1900 году А. Е. Фаворским реакция образования ацетиленовых спиртов при взаимодействии ацетилена и кетонов в присутствии едкого калия нашла блестящее развитие в работах его ученика И. Н. Назарова. Своими исследованиями в области синтезов на базе винилацетилена и целого ряда кетонов И. Н. Назаров создал новое направление в развитии современной органической химии - химию винилэтинилкарбинолов. Углублённое изучение продуктов конденсации кетонов с винилацетиленом и их превращений, проведённое И. Н. Назаровым, привело к синтезу нескольких сотен новых органических соединений, среди которых вещества большого практического и научного значения. Прежде всего, это так называемый «карбинольный клей» - продукт полимеризации винилацетиленового спирта (технического карбинола), отличающийся исключительными склеивающими способностями и получивший большое применение на практике.

Во время войны установка для получения клея, смонтированная в Москве, обеспечить все нужды уже не могла. Поэтому построили

вторую, побольше, в Ереване на комбинате «Совпрен», а потом еще одну в Казани.

В настоящее время процесс получения технического карбинола не реализован в России из-за отсутствия производства хлоропрена и винилацетилена. Отсутствие карбинольного клея - заменителя канадского бальзама, особенно остро ощущают заводы по производству линз и оптических приборов. Возрождение карбинольного клея возможно в настоящее время, но для этого нужна государственная поддержка бизнеса.

Роль фазовых равновесий и взаимодиффузии в формировании адгезионных соединений

А. Е. Чалых

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

1. Полимерные адгезионные соединения – самостоятельная область современного полимерного материаловедения, физической и коллоидной химии полимеров.

2. Характерные признаки адгезионных систем: многокомпонентность, многофазность, многослойность, присутствие сложных по архитектуре переходных зон и межфазных границ, неравновесность, неоднородность – градиентность по структуре, составу и свойствам.

3. Неопределенность поведения композиций в процессе формировании адгезионных соединений и неопределенность поведения соединения в условиях эксплуатации.

Б. В. Дерягин в своих работах неоднократно подчеркивал двойственность термина адгезия – прилипание. Термин «прилипание» он предложил относить к «процессу установления и прогрессивного роста со временем молекулярной связи», термин же «адгезия» применять для обозначения достигнутой прочности этой связи». Таким образом, прилипание, с точки зрения Дерягина означает процесс, а адгезия – количественная мера его результата.

4. Особое место в своих работах Б. В. Дерягин уделял переходной зоне адгезионных соединений. С его точки зрения образование адгезионного соединения – процесс формирования переходной зоны, а механизм этого процесса тождественен механизму и теориям адгезии и аутогезии. В своих работах Б. В. Дерягин указывал на необходимость разработки специальных методов исследования, которые поз-

волили бы определять структурно-морфологические, концентрационные, геометрические размеры переходных зон, идентифицировать закономерности их самопроизвольного формирования. Можно утверждать, что в настоящее время мы близки к решению этой фундаментальной проблемы. Тем не менее в большинстве экспериментальных работ традиционно решается обратная задача – по данным разрушения соединений восстанавливается картина строения переходной зоны и предлагается механизм формирования адгезии.

5. Обобщенная классификация переходных зон

- Структурно-механические переходные зоны
- Структурно-градиентные переходные зоны
- Концентрационно-градиентные переходные зоны
- Комбинированные переходные зоны

Литература

Щербина А. А. Чалых А. Е. «Адгезия и аутогезия полимеров. Переходные зоны. Фазовые равновесия. Взаимо- и самодиффузия» М., ИФХ РАН, ООО «Сам Полиграфист» - 2018, 352 с.

Адгезионноспособные поливинилхлоридные пластизоли (обзор)

И. И. Козлова (kozlova@nicp.ru)

НИИ полимеров

Начало разработок советских пластизолов было связано с пуском Волжского автозавода, для которого в 1970-е годы в НИИ полимеров была разработана целая гамма материалов, в числе которых были и поливинилхлоридные пластизоли. Промышленное производство ПВХ-пластизолов для автомобилестроения было организовано в Чапаевске Куйбышевской (сейчас – Самарская) области, поближе к автозаводу, и специалисты института курировали это производство.

Не всякий ПВХ мог давать пастообразный продукт, для пластизолов нужны были специальные пастообразующие марки. К тому же, поскольку пастообразный продукт не использовался сразу после приготовления, он должен был обладать достаточной жизнеспособностью, т.е. его вязкость в течение срока хранения не должна сильно увеличиваться.

Отечественные марки эмульсионного пастообразующего ПВХ не обеспечивали получение качественных жизнеспособных пластизолов. Поэтому уже к концу 1970-х годов специалисты НИИ полимеров

разработали исходные данные для проектирования, а затем осуществляли научно-техническое сопровождение первого и единственного в СССР производства микросуспензионного ПВХ, используемого в производстве пластизолов. Производство размещалось в Западной Украине и многие годы снабжало качественным полимером всех производителей товарных пластизолов. Через некоторое время после распада СССР производство микросуспензионного ПВХ перестало функционировать.

Для адгезионноспособных пластизолов вопрос жизнеспособности стоял особенно остро, так как вводимые для увеличения адгезии добавки способствовали ускоренному нарастанию их вязкости.

Адгезионную прочность полимерных покрытий и клеев можно регулировать двумя основными способами – введением в состав полимерных композиций адгезионных добавок или обработкой поверхности субстрата праймерами. Добавки, используемые в качестве праймеров, можно вводить и непосредственно в состав пластизольной композиции.

Масштабные исследования влияния компонентов ПВХ-пластизолов на их адгезионные свойства проводились в НИИ полимеров с конца 1970-х до начала 2000-х годов под руководством и при непосредственном участии профессора В. В. Гузеева.

В работах В. Б. Мозжухина с соавторами было исследовано влияние на адгезионные свойства различных пастообразующих сополимеров винилхлорида, пластификаторов, минеральных наполнителей и олигоэфиракрилатов в качестве адгезионных добавок.

Так, в работах [1-4] было показано, что наполнители наиболее эффективно увеличивают работу отслаивания от стали, покрытой грунтом ФЛ-093, затем следует алюминиевая фольга и стекло. Сами же наполнители по силе влияния на работу отслаивания пластизольных покрытий от загрунтованной располагаются в ряду: аэросил (марок А-175, АДЭГ, АЭА), каолин, двуокись титана, окись кальция, мел, тальк, сульфат бария, асбест.

Влияние непредельных соединений (олигоэфиракрилатов) было описано в работе [5]. В частности, было показано, что путём введения в ПВХ-пластизоли олигоэфиракрилатов (ОЭА), сшивающихся при полимеризации в присутствии перекисных инициаторов, можно существенно увеличить адгезионную прочность покрытий. Наиболее значительного роста адгезионной прочности удавалось достигнуть, вводя около 15 % мас. При этом в матрице пластифицированного ПВХ

образуется сплошная пространственно-сетчатая структура сшитого олигомера. Были изучены адгезионные свойства пластизолой с ОЭА марок «7-1», ТГМ-3, ПЭТА, МДФ-1 и «Компаунд Д-35» (35% МДФ-1 и 65% «7-1»). Для всех изученных марок ОЭА зависимость адгезионной прочности покрытий от содержания ОЭА имеет одинаковый характер.

Кроме этого, было изучено влияние природы пластификатора на адгезионные свойства олигомерсодержащих пластизолой. Показано, что чем выше температура растворения ПВХ пластификатором, тем больше работа отслаивания пластизольного покрытия. Так, при использовании пластификатора ДБФ резкое повышение жесткости и адгезионной прочности покрытий наступает при больших концентрациях ОЭА по сравнению с покрытиями из пластизолой на основе пластификаторов ДОФ и ДОС.

Было также исследовано совместное влияние аллиловых пластификаторов и ОЭА [6, 7] на свойства пластизольных покрытий. Показано, что при замене части ОЭА «7-1» на диаллиладипинат наблюдается монотонное снижение адгезионных свойств покрытий, сформированных как из ненаполненных пластизолой, так и из композиций, содержащих мел. Совершенно другая закономерность наблюдалась при замене ОЭА «7-1» на триаллилцианурат: при примерно равном содержании в композиции олигомера и аллилового пластификатора наблюдалась максимальная жесткость покрытия.

Особое внимание В. Б. Мозжухин и соавторы уделили исследованию свойств покрытий, сформированных из наполненных олигомерсодержащих пластизолой [6-8]. При этом было обнаружено синергическое влияние наполнителей и полимеризующихся олигомеров на адгезионную прочность покрытий [8].

В работах Г. В. Карпухиной и соавторов было изучено влияние азотсодержащих соединений на адгезионную прочность пластизольных покрытий [9, 10] и влияние наполнителей на адгезионную прочность покрытий из пластизолой с азотсодержащими добавками [11]. Было показано, что повышение адгезионной прочности покрытий из пластизолой на основе ПВХ при введении в их состав азотсодержащих добавок (как полиэтиленполиамины ПЭПА «А» и ПЭПА «Г», олигоаминоамиды ПО-100 и ПО-200, адопласт ПС-400, полиаминоамид «Эуретек-505», триэтилентетрамин и полиэтиленимин) обусловлено воздействием адгезива на собственно адгезию и опосредованно на деформационную составляющую адгезионной прочности.

Исследование влияния молекулярной массы азотсодержащих добавок на адгезионную прочность пластизольных покрытий показало, что как для ненаполненных, так и наполненных 20 мас. ч каолина композиций величина работы отслаивания возрастает с увеличением молекулярной массы азотсодержащей добавки до некоторых пределов. На основании проведенных исследований сделан вывод о том, что наиболее подходящими адгезивами из группы полиаминов для пластизолой являются добавки с молекулярными массами от 300 до 2000.

Авторами [11] показано, что при введении в пластизольную композицию с азотсодержащими добавками карбонатных наполнителей, как и в случаях каолина и аэросила, происходит перераспределение азотсодержащей добавки между поверхностями субстрата и наполнителя. Различные марки мелов по-разному влияют на адгезионную прочность покрытий: наибольшая адгезионная прочность наблюдалась у покрытий из пластизолой, наполненным химически осажденным мелом.

В работах автора доклада с соавторами было изучено влияние фенолформальдегидных олигомеров на адгезионные свойства пластизольных покрытий [12]; взаимодействие компонентов в адгезионно-способных пластизолях, содержащих фенолформальдегидные олигомеры [13]; а также совместное влияние фенолформальдегидных смол и азотсодержащих соединений на адгезионные свойства пластизольных покрытий [14].

В частности, было показано, что величина адгезионной прочности пластизольных покрытий, содержащих в качестве адгезионной добавки анилинофенолформальдегидные смолы марок СФ-340А, СФ-341А и СФ-342А, проходит через максимум при содержании 10-20 мас. ч. При этом пластизольное покрытие с СФ-342А имеет наибольшую адгезионную прочность.

Также было показано, что совместное введение в пластизоль фенолформальдегидных олигомеров и низкомолекулярной азотсодержащей добавки (бензамид, капролактан, гексаметилентетрамин) приводит к синергическому эффекту увеличения адгезионной прочности покрытий. Введение в пластизоль полимерных азотсодержащих добавок в используемых условиях сплавления (170°С, 7 мин) оказалось более эффективным, чем введение фенолформальдегидных олигомеров. Но и в этом случае при совместном использовании азотсодержащей добавки и фенолформальдегидного олигомера происходит синергическое увеличение адгезионной прочности. При этом адгезионная прочность пластизольного покрытия растет с увеличе-

нием аминного числа полимерной азотсодержащей добавки (использовались в этом качестве Л18, Л20, «Эуретек», «Адопласт» и ПЭПА с аминным числом соответственно 118, 207, 235, 490 и 710).

Кроме этого, было показано [15], что повышение температуры формирования пластизольного покрытия, содержащего фенолформальдегидный олигомер и азотсодержащую добавку, приводит к росту адгезионной прочности.

В изобретениях [16, 17] описан новый промотор адгезии на основе полиэтиленполиамина для ПВХ-пластизолей, применяемых в качестве клеев для масляных, топливных, воздушных фильтров автомобилей, для герметизации и защитных покрытий металлических поверхностей. Промотор адгезии представляет собой продукт взаимодействия полиэтиленполиамина и эпоксидно-диановой смолы. Пластизоли, содержащие указанный промотор адгезии, имеют повышенные адгезионную прочность и термостабильность.

Сотрудниками НПО «Пента-Синтез» (Москва) создан [18] ПВХ-пластизоль, предназначенный для изготовления шумоизоляционных антикоррозионных покрытий кузовов автомобилей. Пластизоль характеризуется улучшенной адгезией к кузовной стали, что обеспечивает ему улучшенные эксплуатационные качества. Для улучшения прочности сцепления покрытия с кузовной сталью, обработанной водорастворимыми грунтами, пластизоль содержит 2,2'-диазоизобутиронитрил.

Работы по расширению арсенала пластизолей на основе ПВХ для днища автомобилей, обладающих высокими физико-механическими свойствами, проводились в ООО «Д ПЛАСТ-ЭФТЕК РТ» (Татарстан) [19, 20]. При этом удалось получить пластизоли с повышенным в 2-3 раза относительным удлинением при разрыве, увеличенными прочностью при растяжении на 20-25% и сухим остатком на 8%. В результате были более чем в 2 раза, уменьшены трудозатраты за счет сокращения времени смешения компонентов. В качестве адгезионной добавки авторы так же, как и сотрудники НИИ полимеров, использовали полиамидную смолу Л-20.

На основе ПВХ-пластизоля, модифицированного адгезионной системой ЭД-20 - ПЭПА, Р. А. Бычковым (Московский университет приборостроения и информатики) с соавторами [21] были получены образцы композиционных материалов с наполнителем на основе аморфных магнитных сплавов, обладающих высокими электропроводностью и магнитными свойствами.

Сотрудники Волгоградского технического университета создали [22, 23] высоконаполненные пластизолы, применяемые для изготовления защитных покрытий в автомобилестроении, в качестве антикоррозионной защиты внутренних поверхностей металлических конструкций. Пластизолы, содержащие в качестве адгезионной системы олигоэфиракрилат ТГМ-3Ч [22, 23] и гексафункциональный олигоуретанакрилат [23] с гидропероксидом изопропилбензола, обладают повышенной огнестойкостью и стабильностью вязкости в течение времени за счет введения в состав диатомита, фосфатной гидравлической жидкости марки НГЖ-4 и полисульфидного олигомера.

В настоящее время продолжают исследования по модификации ПВХ-пластизолов и повышению их адгезионной прочности. Так, создан [24] огне- и теплозащитный материал, который может использоваться в качестве противопожарных штор. Материал состоит из керамической ткани с нанесенным на нее ПВХ-пластизолом и обладает увеличенными адгезионной прочностью связи между слоями пластизол - ткань и длительностью огнезащитной эффективности материала. В качестве модифицирующей добавки, повышающей огнестойкость и адгезию к ткани, используется фосфорборсодержащий олигомер марки ФБО.

В работе [25] исследована возможность улучшения адгезионных характеристик покрытий на стальных подложках с введением наночастиц кремнезема. Показано, что добавление 1 мас. % нанокремнезема к пластизолу значительно увеличивает прочность на сдвиг внахлест в 4 раза.

Исследованию влияния наночастиц монтмориллонита на свойства ПВХ-пластизолов посвящена работа [26]. Композиты с разной концентрацией монтмориллонита и пластификатора были охарактеризованы с помощью рентгеновской дифракции и просвечивающей электронной микроскопии, которые показали, что образуются интеркалированные нанокompозиты с неравномерным распределением глины в наноразмерном масштабе. При этом обнаружено, что миграция пластификатора уменьшается с увеличением концентрации глины и может быть уменьшена на 25% при добавлении 3 мас. % Cloisite 30В в составы, содержащие 100 мас. ч. пластификатора.

Модификация ПВХ-пластизолов одностенными углеродными нанотрубками, исследованная с помощью сканирующей электронной микроскопии показала, что при этом достигается соответствующая дисперсия нанотрубок. Одновременно повышаются модуль Юнга и

предел прочности при растяжении. Композиты также обладают более высокими удлинением при разрыве и ударной вязкостью [27].

Проводятся работы по использованию в пластизолях пластификаторов на основе возобновляемого сырья. Так, замена части пластификатора диоктилфталата на более полярное эпоксицированное соевое масло также повышает прочность покрытия [25].

Применение производных карданола в качестве возобновляемых пластификаторов ПВХ-пластизолой изучено в [28]. Исследованы два различных пластификатора, полученные этерификацией гидроксильной группы карданола (ацетат карданола) и дальнейшим эпоксицированием двойных связей боковой цепи (эпоксицированный ацетат карданола). Показано, что этерификация карданола обеспечивает частичную смешиваемость с ПВХ, тогда как этерификация и последующее эпоксицирование обеспечивают полную смешиваемость с ПВХ, что позволяет карданолацетат использовать для частичной замены фталатного пластификатора.

Миграция пластификатора из пластизоля может существенно уменьшиться за счет замены части традиционных пластификаторов на фосфониевые ионные жидкости с одновременным повышением устойчивости к старению [29]

С целью снижения плотности, а также для контроля вязкости, провисания и придания тиксотропности пластизолям, увеличению срока его эксплуатации в автомобильных покрытиях швов изучено введение в состав рецептур пластизолой полых стеклянных микро-сфер [30].

В работе [31] приведены результаты исследований по регулированию реологических характеристик и повышению жизнеспособности ПВХ-пластизолой с использованием металлсодержащих смазок, в составе которых присутствуют моноэфиры глицерина на основе олеиновой, стеариновой и высших α, α' -разветвленных изомерных монокарбоновых кислот и карбоксилаты двухвалентных металлов, полученных по одностадийной безотходной технологии. Показано, что введение таких смазок в смеси с ДОФ снижает начальную вязкость полимерных паст и стабилизирует ее во времени, улучшает физико-механические характеристики, а также термо- и цветостабильность полимерных пленок.

Следует отметить, что в НИИ полимеров разработан большой ассортимент ПВХ-пластизолой, из которых наиболее востребован-

ными в настоящее время являются марки Д-2А-ОС, Д-8ЭВ, Д-9ЭН, Д-50П, Д-17И и Д-24И.

Литература

1. Мозжухин В. Б., Гузеев В. В. Адгезионная прочность соединения с субстратом наполненных пластизолой. Пласт. массы, 1977, № 8, с. 28-29.

2. Березов Л. В., Гузеев В. В., Мозжухин В. Б., Вдовенко Н. В. Влияние природы поверхности и дисперсности аэросила на свойства наполненных им пластизолой. Коллоидн. Ж., 1979, т. 16, № 5, с. 856-863.

3. А. с. 794034 (СССР). Поливинилхлоридный пластизол / В. В. Гузеев, Л. В. Березов, В. Б. Мозжухин, М. И. Хома. Т. Б. Лытова. Оpubл. в Б. И., 1981, № 1.

4. А. с. 910689 (СССР). Поливинилхлоридный пластизол / В. В. Гузеев, Л. В. Березов, В. Б. Мозжухин, М. И. Хома. Оpubл. в Б. И., 1982, № 9.

5. Мозжухин В. Б., Гузеев В. В., Балакирская В. Л., Нозрина Ф. Д., Померанцева Э. Г. Полимеризация олигоэфиракрилатов в процессе хранения поливинилхлоридных пластизолой. В кн.: Тезисы II Всесоюзной конференции по химии и физикохимии олигомеров. Алма-Ата, 1979, с. 185-186; Пласт. массы, 1981, № 6, с. 58.

6. А. с. 732326 (СССР). Поливинилхлоридный пластизол / В. В. Гузеев, В. Б. Мозжухин, В. Л. Балакирская, Л. В. Березов, С. П. Садова, Ю. А. Гаврилов. Оpubл. в Б. И., 1980, № 17.

7. А. с. 854958 (СССР). Пластизол на основе полимеров винилхлорида / В. В. Гузеев, В. Б. Мозжухин, Г. В. Горелик, Л. В. Березов, Т. А. Голубева. Оpubл. в Б. И., 1981, № 30.

8. 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., 1978, т. Б20, № 8, с. 612-616.

9. 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. Пласт. массы, 1988, № 10, с. 43-45.

10. Карпухина Г. В., Мозжухин В. Б., Юшкова С. М., Лихтеров В. Р. Влияние молекулярной массы азотсодержащих добавок на адгезионную прочность пластизольных покрытий. Пласт. массы, 1989, № 8, с. 63-65.

11. Карпухина Г. В., Мозжухин В. Б., Гузеев В. В., Юшкова С. М. Влияние карбонатных наполнителей на адгезионные свойства ПВХ-пластизолой с азотсодержащими добавками. Пласт. массы, 1989, № 12, с. 56-59.

12. Козлова И. И., Юденич С. Г., Мозжухин В. Б., Гузеев В. В. Влияние фенолформальдегидных олигомеров на адгезионные свойства пластизольных покрытий. Пласт. массы, 1999, № 6, с. 12-14.

13. Мозжухин В. Б., Юшкова С. М., Козлова И. И., Гузеев В. В. Взаимодействие компонентов в адгезионноспособных пластизолях, содержащих фенолформальдегидные олигомеры. Пласт. массы, 1999, № 9, с. 36-39.

14. Козлова И. И., Рыбачук Г. В., Померанцева Э. Г., Юшкова С. М., Мозжухин В. Б., Гузеев В. В. Синергизм влияния фенолформальдегидных смол и азотсодержащих соединений на адгезионные свойства пластизольных покрытий. Пласт. массы, 2000, № 8, с. 18-20.

15. Козлова И. И., Мозжухин В. Б., Гузеев В. В. Поливинилхлоридные пластизольные клеи с фенолформальдегидными олигомерами. В кн. I: Химия и физика полимеров в начале XXI века: Тез. докл. II Всероссийского Каргинского Симпозиума. Черноголовка, 2000, с.54.

16. Пат. 2187516 РФ. Промотор адгезии для пластизолой на основе поливинилхлорида или сополимера винилхлорида с винилацетатом и пластизоль на основе поливинилхлорида или сополимера винилхлорида с винилацетатом / Лихтеров В. Р., Фомин В. А., Козлова И. И., Рыбачук Г. В., Мозжухин В. Б., Гузеев В. В. Оpubл. 20.08.2002.

17. Пат. 2214438 РФ. Пластизоль на основе поливинилхлорида или сополимера винилхлорида с винилацетатом / Козлова И. И., Рыбачук Г. В., Мозжухин В. Б., Гузеев В. В., Фомин В. А., Лихтеров В. Р., Горшков Е. П., Мазняк Т. А. Оpubл. 20.10.2003.

18. Пат. 2115673 РФ. Пластизоль на основе поливинилхлорида / Лукьяничев В. В., Королев Ю. В., Сергеев С. А., Денисов Ю. М. Оpubл. 20.07.1998.

19. Гудков А. А. Основные принципы создания ПВХ-пластизолой для антикоррозионной защиты металлоконструкций /А. А. Гудков, Е. М. Готлиб, Ю. А. Соколова, Л. П. Безбородов: Учебное пособие, ГАСИС - Москва, 2002. - 36с.

20. Пат. 2244728 РФ. Пластизоль на основе поливинилхлорида для защитных покрытий / Гудков А. А., Готлиб Е. М. Оpubл. 20.01.2005.

21. Бычков Р. А., Жихорева Л. А., Бибииков С. Б., Бороздина Н. Г., Лучников А. П. Радиопоглощающие композиционные материалы на основе наполненных ПВХ-пластизолой. Материалы VII Международной научно-технической конференции «INTERMATIC - 2009», часть 3. МИРЭА © 2009 г., с. 38-42.

22. Пат. 2404210 РФ. Способ получения высоконаполненного пластизоля на основе поливинилхлорида / Климов В.В., Лукасик В.А., Нистратов А.В., Новаков И. А., Сейфедова Д. Ф., Сычев Н. В., Титова Е. Н., Фролова В. И. Оpubл. 20.11.2010.

23. Пат. 2412961 РФ. Способ получения высоконаполненного пластизоля на основе поливинилхлорида / Нистратов А. В., Фролова В. И., Климов В. В., Новаков И. А., Лукасик В.А., Сычев Н. В., Сейфедова Д. Ф., Титова Е. Н., Оpubл. 20.11.2010.

24. Пат. 2743701 РФ. Огнезащитный вспучивающийся материал / Кейбал Н. А., Каблов В. Ф., Крекалева Т. В., Степанова А. Г. Оpubл. 24.02.2021.

25. Fasihi M., Arabzadeh R., Moghbeli M. R. Effect of silica particles on adhesion strength of polyvinyl chloride coatings on metal substrates // Iranian J. Chem. Eng. 2017. V 14(2), P. 74-82.

26. Zheng X., Gilbert M. Structure and properties of poly (vinyl chloride)/montmorillonite composites produced from plastisols // J. Vinyl and Additive Technol. 2016. V. 22(2), P. 140-145.
27. Zanjanijam A. R., Bahrami M., Hajian M. Poly (vinyl chloride)/single wall carbon nanotubes composites: investigation of mechanical and thermal characteristics // J. Vinyl and Additive Technol. 2016. V. 22(2), P.128-133.
28. Greco A., Brunetti D., Renna G.A. et al. Plasticizer for poly (vinyl chloride) from cardanol as a renewable resource material // Polym. Degrad. and Stab. 2010. V 95(11), P.2169-2174.
29. Marceneiro S., Hu Q., Dias A. M. et al. Effects of two phosphonium-type ionic liquids on the rheological and thermomechanical properties of emulsion poly (vinyl chloride)-based formulations plasticized with DINP and CITROFOL // Ind. and Eng. Chem. Res. 2014. V. 53(41), P.16061-16071.
30. Yalcin B. Hollow Glass Microspheres in Plastisols // In Hollow Glass Microspheres for Plastics, Elastomers, and Adhesives Compounds. 2015. P.201-213. William Andrew Publishing.
31. Нафикова Р. Ф., Мазина Л. А., Степанова Л. Б. и др. Повышение жизнеспособности поливинилхлоридных пластизолов // Вестн. Казанского технологич. ун-та. 2014 Т. 15(18), С. 116-118.

Ионные жидкости и ионно-жидкостные мономеры в полимерной химии

***З. Н. Пашаева (ziyarechem@gmail.com), М. Дж. Ибрагимова,
Ф. М. Абдуллаева, Б. Ф. Багирова
Институт нефтехимических процессов имени академика
Ю. Г. Мамедалиева Министерства науки и образования
Азербайджана***

В XXI веке охрана окружающей среды является серьезной проблемой, стоящей перед человечеством. В этом аспекте приоритетным направлением исследований в химии и химической технологии стали процессы, получившие общее название «зеленая химия», что подразумевает осуществление процессов в условиях, благоприятных для окружающей среды. Наиболее перспективными растворителями, катализаторами, именно с точки зрения минимального воздействия на экологию, являются ионные жидкости (ИЖ) [1-3].

В настоящее время, в Институте нефтехимических процессов имени академика Ю. Г. Мамедалиева ведутся исследования в области синтеза ионных жидкостей и ионно-жидкостных мономеров, их применения в качестве экстрагентов, растворителей, катализаторов, сорбентов различного назначения и т. д. [4-6]

В химии высокомолекулярных соединений разработка новых экологически приемлемых и эффективных подходов синтеза полимеров, является весьма актуальной и широко изучаемой областью. Внедрение в химию полимеров новых катализаторов и реакционных сред может способствовать решению этой проблемы.

В связи с этим нами ведутся исследования в области применения ионных жидкостей на основе муравьиной и уксусной кислот в качестве реакционной среды в радикальной полимеризации эфиров метакриловой кислоты (метиловый, бутиловый, октиловый, дециловый). Синтез ИЖ следующего состава: N-метилпирролидонацетат, диэтиламмонийформиат, триэтиламмонийформиат и морфолинформиат осуществлен взаимодействием указанных кислот с аминами различного состава: ди- или триэтиламин, морфолин и N-метилпирролидоном [7].

Проведенным циклом исследований разработаны условия синтеза полимеров вышеуказанных эфиров метакриловой кислоты с высоким выходом. Установлено, что при прочих одинаковых условиях полимеризации степень превращения метакрилатов в среде исследуемых ИЖ значительно выше, чем в среде органического растворителя - бензола. При этом обеспечивается, также относительно высокая средняя молекулярная масса полученных полимерных продуктов.

Синтезированные в ИЖ средах полиметил- и полибутилметакрилат исследованы в качестве пленкообразующего, а сополимеры полибутилметакрилата со стиролом - в качестве антимицробных присадок к синтетическому маслу, а также вязкостных присадок.

В современной научной литературе с каждым днем увеличивается количество публикаций, посвященных применению ИЖ в разработке функциональных материалов, так как последние обладают уникальными физико-химическими свойствами, что позволяет использовать материалы на их основе в различных областях.

Разработка способов синтеза полимерных продуктов, характеризующихся комплексом новых эксплуатационных свойств, является перспективным направлением химии высокомолекулярных соединений. Ионно-жидкостные мономеры, полимерные продукты на их основе обладают высокой ионной проводимостью и представляют интерес для получения полимерных гелей, квазитвердых или твердых ионопроводимых электролитных матриц.

Нами разработаны условия синтеза ионно-жидкостных мономеров метакрилатного типа различного состава, отличающихся анионным фрагментом и длиной спейсера. Все синтезированные ИЖ-мономеры характеризовались температурой плавления ниже 100°C и высокой ионной проводимостью.

Из ряда синтезированных ИЖ-мономеров исследована полимеризация N,N-диэтил-N-(2-метакрилоксиэтил)аммоний-хлорида, а также его сополимеризация с метакриловой кислотой и стиролом. Выявлено, что указанный ИЖ-мономер, а также сополимеры на его основе характеризуются поглощающей способностью по отношению к углекислому газу. Детальными исследованиями было выявлено, что ИЖ-мономер имеет более высокую сорбционную способность по отношению к CO₂ по сравнению с сополимерами на его основе. ИЖ-мономер и сополимеры на его основе обладают также антибактериальным и фунгицидным свойствами.

В настоящее время нами интенсивно ведутся исследования особенностей растворения целлюлозы в ионных жидкостях разного химического строения, установление факторов, влияющих на процессы деструкции при растворении полимеров, изучение физико-химических свойств растворов смесей целлюлозы, а также структурной организации и термостойкости полученных композиционных материалов.

Первоначальные исследования показали необходимость предварительной активации целлюлозы при её выдерживании в воде, обеспечивающей ускорение процесса растворения полисахарида в ионных жидкостях в ходе нагревания смеси и удаления воды. Предполагаемый механизм растворения полисахаридов в ИЖ связан со способностью разрушать водородные связи, создавая ионные гели, которые обеспечивают механическую проводимость и прочность.

Таким образом, вышеуказанные исследования доказывают, что хотя первоначальный интерес ученых к ионным жидкостям сводился к их использованию в качестве замены легколетучих органических растворителей и уменьшению загрязнения окружающей среды, теперь очевидно их влияние на фундаментальные принципы химии различных реакций. В данном сообщении показано, что использование ИЖ в качестве реакционной среды в реакциях полимеризации значительно увеличивает значение средней молекулярной массы полимера, а также конверсию мономера по сравнению с традиционными органическими растворителями.

Получение полимеров, содержащих фрагменты ИЖ, является одним из интересных и актуальных направлений в химии полимеров, так как ионно-жидкостные полимеры сочетают способность к формированию мембран, волокон и покрытий со свойствами ионных жидкостей. Кроме того, растворение, смешивание и функционализация биомакромолекул с использованием определенных ИЖ открывают новые возможности для их потенциального использования.

Литература

1. de Jesus S. S., Maciel Filho R. Are ionic liquids eco-friendly? // *Renewable and Sustainable Energy Reviews* – 2022 -V.157, P.112039.
2. Lee J., Kurniawan K., Kim S. et al. Ionic liquids-assisted solvent extraction of precious metals from chloride solutions // *Separation & Purification Reviews*. – 2023 – V. 52 – № 3, P. 242-261.
3. Beil S., Markiewicz M., Pereira C.S. et al. Toward the proactive design of sustainable chemicals: Ionic liquids as a prime example // *Chemical Reviews*. – 2021 –V. 121 – № 21, P. 13132-13173.
4. Khalilov A.B., Ibrahimova M.J., Huseynov H.J., Abbasov V.M. Selective treatment methods of the refinery and petrochemical products by solvent extraction with ionic liquids // *Химия в интересах устойчивого развития* – 2019. – Т. 27 – № 2, С. 123-133.
5. Ибрагимова М. Д., Абдуллаева Ф. М., Ахмедов Ф.И. и др. Синтез ионно-жидкостных мономеров N,N-диэтил-N-(2-гидроксиэтил)-N-(метакрилоксиалкил) аммоний бромидов // *Вестн. Воронежск. гос. ун-та. Сер.: Химия. Биология. Фармация* – 2018 – № 2, С. 7-13.
6. Ибрагимова М. Д., Пашаева З. Н., Абдуллаева Ф. М. и др. Радикальная полимеризация децилового и октилового эфиров метакриловой кислоты в ионно-жидкостной среде // *Клеи, герметики, технологии* – 2017 – № 1, С. 30-34.
7. Ибрагимова М. Д., Нагиев В. А., Пашаева З. Н. и др. Синтез ионных жидкостей на основе муравьиной и уксусной кислоты и физико-химические методы их исследования // *Qafqaz Universiteti* – 2016 - №1, P.101-107.

Фотоиницирующие системы, чувствительные к видимому диапазону, для создания фотоотверждаемых клеевых композиций

***М. В. Арсеньев (mars@iomc.ras.ru), С. А. Чесноков
Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева РАН***

Фотоотверждаемые метакриловые клеи находят широкое применение для склеивания прозрачных материалов (стекло, пластик) с (не)прозрачными материалами различной природы (металл, пластик, дерево и т.п.). Процесс фотоотверждения является ключевым и инициируется, как правило, под действием высокоэнергетичного УФ-излучения. В качестве основы преимущественно используются метакриловые мономеры, а в качестве инициаторов – УФ-чувствительные соединения.

Ограничением данного метода является то, что УФ-излучение имеет низкую проникающую способность и отверждаться может лишь тонкий слой композиции, таким образом, невозможно склеивать два непрозрачных материала.

Нами разработаны фотоинициирующие системы, которые инициируют радикальную полимеризацию под действием излучения видимого диапазона и обесцвечивающиеся в процессе отверждения [1]. Такие системы позволяют проводить отверждение композиций на больших толщинах, что может найти применение при создании фотоотверждаемых клеевых композиций, работающих под действием видимого излучения.

Литература

1. Shurygina M.P., Zakharina M.Yu., Baten'kin M.A., Konev A.N., Shavyrin A.S, Chelnokov E.A., Shushunova N.Yu., Arsenyev M.V., Chesnokov S.A., Abakumov G.A. A blue to red light sensitive photoinitiating systems based on 3,5-di-tert-butyl-o-benzoquinone derivatives for free radical polymerization // Eur. Polym. J. 2020. -V. 127, 109573

Эффективность применения методов термомеханического анализа для разработки клеевых и герметизирующих материалов

С. Н. Гладких (kompolit@yandex.ru)

Ассоциация производителей клеев, герметиков (АПКГ)

Методы термомеханического анализа (ТМА) и динамического термомеханического анализа (ДТМА) позволяют косвенно оценить теплостойкость рецептур клеев, сравнить их вязкоупругие свойства в широком температурном интервале, не прибегая к изготовлению клеевых соединений и их механических испытаний. Это облегчает выбор компонентов для новых клеевых составов, не уступающих аналогу по значениям температуры стеклования T_g , определенной по максимуму пика тангенса угла механических потерь, и модуля упругости при изгибе [1-4], измеренном в широком температурном интервале.

Использование ТМА позволило в кратчайшие сроки с минимальной трудоемкостью разработать эпоксидные одноупаковочные клеи, аналогичные по свойствам клею УП-5-207, работоспособные до 150-200°C, на основе большой номенклатуры ЭС и отверждающих систем.

В начале работы для отвержденных наиболее технологичных рецептур клеев определяли вязкоупругие свойства, температуру стеклования в сравнении с УП-5-207 с использованием термомеханического анализатора ТМА Q-400 EM 207. В таблице 1 представлены

ТМА характеристики, полученные для наиболее теплостойких и прочных составов типа ЦМК-ОК, отвержденных при 120 или 150°C.

Таблица 1 – Термомеханические характеристики клеев типа ЦМК-ОК

Шифр клея	Режим отверждения: температура, °С / время, ч	Температура стеклования, °С	E, МПа, при температуре, °С	
			20	150
ЦМК-ОК-1	120 / 2	151	4200	243
	150 / 0,5	143	4850	182
ЦМК-ОК-2	120 / 2	160	6080	1160
	150 / 0,5	159	6270	885
ЦМК-ОК-3	120 / 2	129	5900	212
	150 / 0,5	124	5990	202
УП-5-207	120 / 2	119	4730	60,6
	150 / 0,5	120	4920	48,8

Из данных таблицы 1 видно: характеристики ТМА рецептур клеев зависят от режима отверждения; составы марки ЦМК-ОК превосходят аналог клеев УП-5-207 по T_g и значению модуля упругости при температуре 150°C; клей ЦМК-ОК-2 является наиболее теплостойким и прочным при 150°C.

Вышеуказанные клеи разрабатывались для соединений из разнородных материалов, работоспособных до 150-200°C, поэтому для них измерялись значения температурных коэффициентов линейного расширения (ТКЛР) по ГОСТ 32618.2-2014 [5] в диапазоне рабочих температур с помощью ТМА Q-400 EM 207. Результаты испытаний представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Температурный коэффициент линейного расширения клеев типа ЦМК-ОК в диапазоне температур

Шифр клея	Режим отверждения температура, °С/время, ч	ТКЛР, $\alpha \cdot 10^6$ 1/К в диапазоне температур, °С					
		минус 60- плюс 20	20- 200	20- 150	20- 100	минус 60- плюс 150	минус 60- плюс 200
ЦМК-ОК-1	120 / 2	40	193	96	59	75	146
	150 / 0,5	37	153	62	50	52	117
ЦМК-ОК-2	120 / 2	41	226	94	59	74	169
	150 / 0,5	37	88	49	41	44	72
ЦМК-ОК-3	120 / 2	41	176	98	47	76	134
	150 / 0,5	40	116	84	53	67	93
УП-5-207	120 / 2	45	180÷200	128	66	96	152

Из таблицы 2 видно, что повышение температуры отверждения со 120°C (2 ч) до 150°C (0,5 ч) позволяет существенно снизить ТКЛР, особенно для клея марки ЦМК-ОК-2. Значения ТКЛР разработанных клеев ниже значений клея УП-5-207.

С целью подтверждения представленных предположений по оценке теплостойкости клеев ЦМК-ОК, сделанных на основе ТМА, проведены испытания по определению прочностных характеристик этих клеев. Для этого были изготовлены образцы клеевых соединений из стали марки Ст3, которые испытаны на сдвиг и отрыв. Испытания клеев по определению относительного удлинения при растяжении проводили на образцах - «полосках» из отвержденного клея в соответствии с ГОСТ 14236.

Результаты механических испытаний – в таблице 3.

Таблица 3 - Прочностные характеристики клеев типа ЦМК-ОК (режим отверждения 2 ч при 120°C)

Шифр клея	Основа клея	ε , %	σ при сдвиге, МПа, при температуре, °С		σ при отрыве, МПа, при температуре, °С	
			20 ± 5	150	20 ± 5	150
ЦМК-ОК-1	Эпоксидная хлорсодержащая смола + ди- и трифункциональный разбавители	2,75	≥ 16,0	≥ 16,1	≥ 54,0	18,1
ЦМК-ОК-2	Эпоксидная хлорсодержащая смола + трифункциональные разбавители	3,20	≥ 17,5	≥ 18,3	≥ 54,0	24,7
ЦМК-ОК-3	Эпоксидиановая смола + трифункциональные разбавители	3,77	≥ 25,0	7,5	≥ 54,0	7,5

Полученные данные механических испытаний подтвердили вывод по результатам ТМА о наибольшей теплостойкий клея ЦМК-ОК-2.

Большой интерес представляют также результаты термомеханических испытаний методом динамического механического анализа (ДМА) для сравнительной оценки теплостойкости и вязкоупругих свойств эпоксидных полимеров по значениям динамического модуля E и температуры стеклования T_g . Такие исследования проводились в

Институте технической химии Уральского отделения РАН под руководством М. С. Федосеева [6-10].

Для полимеров эпоксиан-гидридного отверждения под действием катализаторов - азосоединений выявлено повышение температуры стеклования T_g на 10 - 15°C по сравнению с аналогами - полимерами, полученными с катализатором УП-606/2. Это связано с тем, что пиридилазосоединения типа ПАН в процессе каталитического отверждения связующего активно участвуют в формировании более сшитой полимерной сетки за счет химического взаимодействия с эпоксидной смолой. В результате взаимодействия происходит встраивание в полимерную матрицу бензольных и нафтольных фрагментов катализатора.

В таблице 4 представлены физико-механические и термомеханические свойства полимеров, полученных в присутствии катализаторов.

Таблица 4 – Свойства эпоксиангидридных композитов [6]

Катализатор	Физико-механические свойства при разрыве при T испытаний, °C				Термомеханические свойства (ДМА)		
	25		150		T_g , °C	E , МПа, при T испытаний, °C	
	σ , МПа	ϵ , %	σ , МПа	ϵ , %		25	150
УП-606/2	35	6	34	10	157	3552	1245
3,5-Дибром ПААК	30	6	25	11	167	3150	1985
ПАН-1	28	7	30	12	175	3185	2170
ПАН-2	30	6	42	10	174	3180	2130

Для исследования вязкоупругих свойств различных эпоксидных смол, отвержденных продуктом взаимодействия анилина с формальдегидом (Полиам БС-5), был использован прибор динамического механического анализа Netzsch DMA 242C, который в широком температурном и частотном диапазоне позволяет определить динамический модуль упругости E' и модуль потерь E'' . Температуру стеклования определяли как температуру максимума пика тангенса угла механических потерь, который равняется отношению E''/E' . В качестве вида нагружения образца использовали трехточечный изгиб.

Образцы были изготовлены в форме балки с характерными размерами 40×10×4 мм. При проведении эксперимента на образец воздействовала гармоническая нагрузка с частотой 0,5 Гц. В ходе эксперимента образец нагревали с постоянной скоростью 0,7 град/мин от комнатной температуры до температур, соответствующих переходу в стеклообразное состояние. Установлено, что теплостойкость полимеров, которую оценивали по температуре стеклования (T_g), определенной методом ДМА, повышается в ряду ЭД-22 < ЭД-БМ < УП-643 [8, 9].

В настоящее время широкое распространение получили способы повышения теплостойкости полимеров за счет химической и структурной модификации эпоксидных смол и связующих в процессе их отверждения. Один из них предполагает введение в полимерную матрицу малеимидов и бисмалеимидов. Эпоксималеимидные системы сочетают в себе высокие физико-механические и электрические свойства, тепло-, термостойкость, свойственные малеидам, с хорошей технологичностью, присущей эпоксидным смолам.

Наличие в смоле ЭД-БМ малеимидного модификатора N,N'-бисмалеимид-4,4'-дифенилметана в количестве 15% мас. привело к повышению температуры стеклования на 10°C. Одновременно установлено повышение модуля упругости при трехточечном изгибе, что вполне закономерно. Наиболее высокие значения модуля упругости при изгибе (3 ГПа) имеют полимеры на основе трехфункциональной эпоксидной смолы УП-643 и смолы ЭД-БМ (смола ЭД-22, модифицированная N,N'-бисмалеимид-4,4'-дифенилметаном) [8]. Как известно, модуль упругости полимера определяет его жесткость, формоустойчивость, которые напрямую связаны с плотностью упаковки молекул при отверждении и температурой стеклования.

Эффект повышения температуры стеклования и модуля упругости полимеров на основе трехфункциональной смолы УП-643 связан с получением полимерной матрицы с более густосшитой трехмерной жесткой структурой и достаточно высоким межмолекулярным взаимодействием.

В работе Федосеева М. С. с коллегами [10] для оценки теплостойкости полимеров на основе эпоксиизоцианатных связующих с помощью ДТМА исследуются не только такие термомеханические свойства, как температура стеклования T_g , значение модуля упругости при температурах 20-30°C, но и значение модуля упругости при температуре 1000°C ($E_{1000^\circ\text{C}}$), представленные в таблице 5.

Таблица 5 Свойства эпоксизоцианатных полимеров [10]

Состав связующего	Физико-механические свойства при растяжении				Термомеханические свойства при изгибе при частоте 0,5 Гц		
	σ , МПа	ε , %	σ , МПа	ε , %	E при 30°C, МПа	T_g , °C	T_{1000} , °C
	при температуре, °C						
	25		150				
ЭД-22 + МДИ-Т	12	5	18	10	3500	157	137
ЭД-22 + ПИЦ	11	6	13	26	3600	152	130
ЭА-БК + МДИ-Т	29	8	65	17	3380	187	170
УП-610 + МДИ-Т	21	10	38	16	3740	188	165
УП-643 + МДИ-Т	30	11	26	13	3000	202	190
УП-643 + Э-181 (5%) + МДИ-Т	18	12	44	14	3700	186	165
УП-643 + ДЭГ-1 (5%) + МДИ-Т	47	8	41	17	3800	176	156
УП-643 + ПИЦ	21	8	23	13	3800	184	154

Примечание: T_{1000} – температура, при которой материал сохраняет значение модуля упругости, позволяющего использовать его в качестве конструкционного материала

Из данных термомеханического анализа, представленных в таблице 5, видно, что полимеры на основе эпоксидных смол УП-643, ЭА-БК, УП-610 и изоцианатных отвердителей имеют температуру стеклования 176 - 202°C и являются теплостойкими.

В НПФ «Адгезив» при разработке клеев-герметиков, предназначенных для замены импортных материалов, проводили сравнительные термомеханические (ТМА и ДТМА) испытания образцов импортных и разрабатываемых герметиков. Сравнивали их модули упругости при изгибе (E) при температуре 20°C, при максимальной рабочей температуре, значения температуры стеклования (T_g), определенные по максимуму пика тангенса угла механических потерь. При этом учитывали, что модули упругости образцов зависят от реакции уретанообразования и состава герметиков [11].

Известно, что компания Covestro представляет линейку силан-завершенных полиуретанов (STR) от низкомолекулярных высокоэластичных строительных герметиков до структурных средне- и высокомолекулярных клеев и герметиков с высокими твердостью и адгезионными характеристиками [11]. Поэтому, на первом же этапе разработ-

ки образцов клеев-герметиков проводился их термомеханический анализ (ДТМА) для оценки модулей методом трехточечного изгиба, как наиболее отработанного в методическом плане. Такой подход позволял с минимальной трудоемкостью и другими ресурсными затратами выбирать оптимальные направления создания полимерной основы, разрабатывать способ получения силанизированных полиуретанов с требуемой модульностью для однокомпонентных клеев-герметиков с высокими адгезионными и другими характеристиками.

Для импортных аналогов и для разрабатываемых герметиков определяли термомеханические характеристики: модуль упругости и температуру стеклования по ГОСТ 32618.2–2014, ISO 11359-2–1999 и ISO 6721-5–1996 с использованием термомеханического анализатора TA Instruments TMA Q-400 EM. Результаты таких сравнительных испытаний представлены в работах [12-14].

Испытание многих высокоэластичных герметиков в режиме трехточечного изгиба не всегда возможно из-за недостаточной жесткости некоторых эластичных клеев-герметиков (АДВ-32) и для образцов герметиков с высокой плотностью, например, наполненных диоксидом титана. Такие образцы при установке на платформу прогибаются под действием собственного веса, из-за их недостаточной механической упругости и повышенной плотности $\sim 2,0 \text{ г/см}^3$.

В связи с этим для уретановых, силиконовых и других герметиков большой практический интерес представляет ДТМА с применением метода пенетрации при динамическом нагружении. Пенетрация – один из видов деформации, применяемых в ТМА, когда в ходе исследования происходит постепенное внедрение в массу исследуемого образца нагруженного пуансона (зонда, индентора) с наконечником заведомо меньшего сечения, чем рабочая поверхность образца. При этом нагрузка, действующая через пуансон, вызывает деформацию образца, в частности его толщины, которая может быть измерена. Метод позволяет определять температуру размягчения пластмасс в соответствии с ГОСТ Р 56723-2015 [14]. Следует отметить, что определенная таким образом температура размягчения пластмасс по ряду причин представляется завышенной.

Пенетрационный метод был использован при исследовании импортных силиконовых герметиков, герметиков на основе MS-полимеров и разработанного клея-герметика Адвафлекс 3201 для структурного остекления [15].

Литература

1. Гараева Г. Р., Гладких С. Н., Белинский М.А. Одноупаковочные эпоксидные клеящие материалы с повышенной теплостойкостью // Клеи, герметики, технологии - 2016 - № 8, С. 2-7.
2. Аскадский А. А., Кондращенко В. И. Компьютерное материаловедение полимеров. Т. 1. Атомно-молекулярный уровень. М.: Научный мир, 1999. 544 с.
3. Аверко-Антонович И. Ю., Бикмуллин Р. Т. Методы исследования структуры и свойств полимеров: Учеб. пособие; КГТУ. Казань -2002, 604 с.
4. Адамов А. А., Цветков Р. В. Сравнительный анализ нижней границы температурного диапазона работоспособности трех резин по данным различных испытаний // Вестн. Пермского нац. исслед. политехнич. ун-та. Механика – 2010 -№ 2, С. 5-16.
5. ГОСТ 32618.2-2014. Пластмассы. Термомеханический анализ (ТМА). Часть 2. Определение коэффициента линейного теплового расширения и температуры стеклования.
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., Цветков Р. В. Термомеханические и адгезионные свойства полимерных материалов, полученных отверждением модифицированной эпоксидной смолы // Перспективные материалы -2014 -№ 4, С. 30–36.
8. 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. 2-7.
9. Федосеев М. С., Державинская Л. Ф., Кочергин А. В. Отверждение эпоксидных смол полиамом БС-5 // Вестн. ТвГУ. Сер.: Химия - 2018 - № 1, С.94-103.
10. Федосеев М. С., Носкова О. А., Державинская Л. Ф. Синтез и свойства блокированных ди- и полиизоцианатов // Клеи, герметики, технологии -2015 -№ 12, С. 7-12.
11. Матнер М., Баумбах Б., Тибес К. Ерома Б. Силан-завершенные полиуретаны: Covestro представляет расширенную линейку продуктов Desmosial S // Лакокрасочные матер. и их применение – 2019 - № 12, С. 26-32.
12. Гладких С. Н., Логинова С. Е. Кладов М. Ю., Белинский М. А. Исследование уретановых герметиков методами термического анализа // Клеи, герметики, технологии – 2019 - № 1, С. 22-29.
13. Логинова С. Е., Гладких С. Н., Курилова Е. А., Никонова Н. В. Гибридные полиуретановые клеи-герметики с повышенными прочностными характеристиками // Клеи, герметики, технологии - 2020 -№ 9, С. 2-5.
14. ГОСТ Р 56723-2015 Пластмассы. Термомеханический анализ (ТМА). Часть 3. Определение температуры пенетрации.
15. Логинова С. Е., Гладких С. Н., Курилова Е. А. и др. О возможности применения клеев-герметиков на основе MS-полимеров для структурного остекления // Клеи, герметики, технологии - 2022 - № 8, С. 33-39.

Функционально-градиентные материалы: получение, свойства, применение

*Л. М. Амирова, К. А. Андрианова (amirovaliliyam@mail.ru)
Казанский национальный исследовательский технический
университет им. А. Н. Туполева – КАИ*

Функционально-градиентные материалы (ФГМ) представляют собой широкий класс материалов и привлекают сегодня огромное внимание специалистов в области материаловедения и инженерии. Хотя градиентные полимерные и композитные материалы предложены уже давно [1-2], однако широкое распространение они начали получать лишь в последние годы, о чем говорит большое количество публикаций в данной области [3-5].

Современное состояние ФГМ впечатляет разнообразием составов, свойств и технологий получения [6]. Принцип создания градиентных материалов человек позаимствовал из природы [7], примерами может служить изготовление биоинсценированных мягких приводов [8] или материалов медицинского назначения, например имплантов.

ФГМ широко используются в качестве покрытий [9], сочетающих высокие адгезионные свойства к подложке с антиадгезионными свойствами поверхности. В таких покрытиях градиентное распределение компонентов может обеспечивать высокую износостойкость, коррозионную стойкость, высокие барьерные свойства, тепло- и трещиностойкость и другие необходимые характеристики.

В области клеевого соединения адгезивы, изготовленные из ФГМ, обладают потенциалом для увеличения прочности и уменьшения веса склеиваемой конструкции, повышая ее эффективность [10-11]. Специально созданный градиент состава в клеевом соединении позволяет снизить концентрацию сдвиговых напряжений по сравнению с однородными клеями.

Градиентные полимерные пеноматериалы (функционально-градиентные пены) - одно из ключевых нововведений в технологии вспененных полимеров [12]. Градиентная структура позволяет повысить энергопоглощение пены, повышая эффективность использования данного рода материалов для конкретных применений, в том числе как при низкоэнергетическом ударе, так и при ударе с высокой энергией.

В настоящее время в литературе описываются различные технологии для получения ФГМ: напыление, центробежное литье, седиментация, совместная экструзия и т.д. [13]. Развитие аддитивного

производства открыло новые возможности и дало мощный толчок развитию функционально-градиентных материалов [14], в том числе металлических [15], а также созданию градиентных бетонов в строительстве [16].

Материалы с градиентными свойствами могут применяться во многих областях, таких как аэрокосмическая промышленность, автомобилестроение, электроника, биоматериалы, строительные, режущие инструменты и т. д. Однако, несмотря на огромные возможности ФГМ, они имеют ряд ограничений, создающих препятствия для массового производства. Сюда относятся, прежде всего, недостаточная изученность и не отлаженность технологии изготовления [17]. Поэтому разработка технологии получения ФГМ и изучение их свойств сегодня остается актуальной задачей.

В данной работе обобщены результаты научной группы за последние годы и намечены перспективы исследований в области ФГМ. Ранее методами сканирующей силовой микроскопии и ИК-спектроскопии с НПВО было изучено формирование полимерных пленок с градиентом состава и свойств по сечению на основе ограниченно совместимых эпоксиолигомеров [18].

На основе саморасслаивающихся олигомерных композиций был предложен состав для получения градиентных покрытий для защиты металлов от коррозии [19]. Градиентное покрытие обладает высокой адгезией к различным металлам, имеет высокую прочность при ударе и изгибе. Для исследования распределения компонентов по сечению образца был использован элементный анализ [20]. Изучено распределение микротвердости и температуры стеклования по сечению полученных градиентных материалов [21].

Авторами был подробно изучен процесс расслоения ограниченно совместимых олигомеров и предложена математическая модель распределения компонентов по сечению образца в зависимости от состава, температуры и времени расслоения [22]. Проведенные исследования позволили предложить способы получения теплоизоляционного [23] и антифрикционного [24] градиентных покрытий.

Был разработан технологический прием, который позволил получить необходимый градиент распределения наполнителя для повышения защитных и эксплуатационных свойств теплоизоляционных покрытий и грунтовок-преобразователей ржавчины строительного назначения [25]. Повышение свойств достигалось за счет целенаправленного изменения концентрации наполнителя по толщине покрытия.

При изучении физико-механических и теплофизических свойств градиентных материалов исследователи сталкиваются со сложностями, обусловленными постоянным изменением этих свойств по сечению образцов и необходимостью определения характера градиента свойств. Традиционные методы испытаний не подходят для градиентных материалов, поэтому в работе [26] нами был предложен теоретико-экспериментальный метод определения модуля упругости и коэффициента температурного расширения в градиентных полимерных материалах.

Предложенный метод позволил на основе небольшой серии стандартных испытаний стержней переменной геометрии на трехточечный поперечный изгиб получить распределение модуля упругости и коэффициента термического расширения по сечению образцов.

В целом было показано, что ФГМ и покрытия имеют большой потенциал в различных областях [27]. Результаты по способам переработки, свойствам и применению функционально-градиентных полимерных материалов на основе смесей ограниченно совместимых эпоксидных смол обобщены в работе [28].

Дальнейшие исследования коллектива сосредоточены на получении армированных композитов с сочетанием различных по природе волокон (угле-, стекло-, органоволокна). При этом градиент распределения армирующих материалов в определенных направлениях композита позволяет достигать сочетания в одном материале различных, порой взаимоисключающих свойств.

Кроме того, в композиционных материалах, получаемых по препреговой или пленочной технологии, можно использовать связующие различного состава и, соответственно, свойств, что позволяет значительно повысить ударную прочность и вибростойкость, не снижая при этом жесткости композита.

Плавное изменение состава связующего по сечению композита можно использовать для регулирования процесса отверждения, например, создавая фронт отверждения от центральных слоев композита к внешним, что особенно актуально для толстостенных изделий из стеклопластиков, где возникает множество проблем, связанных с изменением фронта конверсии и с перегревом материала.

Еще одним перспективным направлением работ в области градиентных материалов является создание структур методом 3D и 4D печати. Данная технология позволяет создавать изделия сложной структуры с заданным градиентом распределения различных мате-

риалов с функциональными свойствами (фрикционные, антифрикционные, магнитные, электрические, диэлектрические, теплофизические и др.). Градиентная структура дает дополнительные возможности при создании изделий с памятью формы методом 4D печати. Подобные материалы авиакосмического, робототехнического и медицинского направления являются сегодня востребованными и приоритетными.

Литература

1. Shen M., Bever M.B. Gradients in polymeric materials // *J. Mater. Sci.* – 1972 – V. 7, P. 741-746.
2. Bever M.B., Duwez P.E. Gradients in composite materials // *Mater. Sci. and Eng.* – 1972 – V. 10, P. 1-8.
3. Singh S., Dwivedi U.K., Shukla S.C. Recent advances in polymer based functionally graded composites // *Mater. Today: Proceed.* – 2021 – V. 47, P. 3001-3005.
4. Loknath D., Kumar V.M.R. A review on processing and characterization of bulk functionally graded polymer materials // *Mater. Today: Proceed.* – 2022 – V. 56, P. 1192-1200.
5. Kumar P., Sharma S.K., Singh R.K.R. Recent trends and future outlooks in manufacturing methods and applications of FGM: a comprehensive review // *Mater. and Manufact. Process.* – 2023 – V. 38 -№ 9, P. 1033-1067.
6. Boggarapu V., Gujjala R., Ojha S. et al. State of the art in functionally graded materials // *Compos. Struct.* – 2021 – V. 262, P. 113596.
7. Dong X., Zhao H., Li J. et al. Progress in bioinspired dry and wet gradient materials from design principles to engineering applications//*Iscience*–2020–V.23–№. 11.
8. Liu H., Liu R., Chen K. et al. Bioinspired gradient structured soft actuators: From fabrication to application // *Chem. Eng. J.* – 2023 – V. 461, P. 141966.
9. Fathi R., Wei H., Saleh B. et al. Past and present of functionally graded coatings: Advancements and future challenges//*Appl. Mater. Today*–2022–V.26, P. 101373.
10. Dos Reis M.Q., Marques E.A.S., Carbas R.J.C., Da Silva, L.F.M. Functionally graded adherends in adhesive joints: an overview // *J. Adv. Join. Process.* – 2020 –V. 2, P. 100033.
11. Marques E.A.S., Carbas R.J.C., Akhavan-Safar A., da Silva L.F. Improving joint performance through graded materials and geometries // *Advances in Structural Adhesive Bonding.* – Woodhead Publishing -2023. P. 1077-1104.
12. Suethao S., Shah D.U., Smitthipong W. Recent progress in processing functionally graded polymer foams // *Mater.* – 2020 – V. 13 – № 18, P. 4060.
13. Parida S. P., Jena P. C. An overview: different manufacturing techniques used for fabricating functionally graded material // *Mater. Today: Proceed.* – 2019 – V. 18, P. 2942-2951.
14. Zhang C., Chen F., Huang Z. et al. Additive manufacturing of functionally graded materials: A review // *Mater. Sci. and Eng. A* – 2019 – V. 764, P. 138209.
15. Tian X., Zhao Z., Wang H et al. Progresses on the additive manufacturing of functionally graded metallic materials // *J. of Alloys and Compounds* – 2023, P. 170687.

16. Torelli G., Fernández M. G., Lees J. M. Functionally graded concrete: Design objectives, production techniques and analysis methods for layered and continuously graded elements // *Construct. and Build. Mater.* – 2020 – V. 242, P. 118040.

17. Saleh B., Jiang J., Fathi R. et al. 30 Years of functionally graded materials: An overview of manufacturing methods, Applications and Future Challenges // *Compos. B: Eng.* – 2020 – V. 201, P. 108376.

18. Амирова Л. М., Андрианова К. А., Бухараев А. А., Фомин В. П. Формирование полимерных пленок с градиентом состава и свойств по сечению на основе ограниченно совместимых эпоксиолигомеров // *ЖПХ -2002 -Т.75 - Вып. 9*, С. 1505-1508.

19. Амирова Л. М., Ганиев М. М., Гильманов Л. Р., Прохоров А. А. Состав для получения градиентных покрытий, RU РФ 2194731 (опубл. 2002 г.)

20. Андрианова К. А., Амирова Л. М. Градиентные полимерные материалы на основе эпоксидных олигомеров. Исследование распределения состава по сечению // *Материаловедение -2007 -№ 9*, С. 19-25.

21. Андрианова К. А., Амирова Л. М. Градиентные полимерные материалы на основе эпоксидных олигомеров. Распределение микротвердости и температуры стеклования по сечению // *Материаловедение -2008 -№ 4*, С. 24-30.

22. Андрианова К.А., Рыбаков В.В., Амирова Л.М., Сидоров И.Н. Изучение процесса расслоения ограниченно совместимых олигомеров при получении градиентных полимерных покрытий // *Материаловедение -2011 -№ 5*, С.12-17.

23. Амирова Л. М., Андрианова К. А., Рыбаков В. В., Овчинников Е. В., Амирова Л. Р. Способ получения теплоизоляционного градиентного покрытия, RU 2424905 (опубл. 2011 г.)

24. Амирова Л. М., Андрианова К. А., Амиров Р. Р., Рыбаков В. В., Овчинников Е. В. Способ получения антифрикционных градиентных покрытий, RU 2425080 (опубл. 2011 г.)

25. Андрианова К.А., Амирова Л. М. Защитные полимерные покрытия с градиентом состава и свойств // *Полимеры в строительстве: Науч. Интернет-журнал -2018 -№ 1(6)*, С. 37-49.

26. Сидоров И. Н., Андрианова К. А., Рыбаков В. В., Амирова Л. М. Теоретико-экспериментальный метод определения модуля упругости и коэффициента температурного расширения в градиентных полимерных материалах // *Материаловедение -2011 -№7*, С. 5-13.

27. Гарипова Л. И., Рыбаков В. В., Андрианова К. А., Амирова Л. М. Функциональные градиентные материалы и покрытия и способы их получения // *Вестн. Казанск. гос. технич. ун-та им. А.Н. Туполева – 2012 – № 4-2*, С. 51-53.

28. Amirova L. M., Andrianova K. A., Amirova L. R. Processing method, properties and application of functionally graded polymer materials based on the mixtures of poorly compatible epoxy resins // *Polym. and Polym. Compos.* – 2021 – V.29 (9_suppl.), P. S611-S621.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00133, <https://rscf.ru/project/23-23-00133/>.

Клеи на основе водорастворимых сополимеров 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната натрия с производными акриловой и метакриловой кислот

Л. Б. Якимцова¹, Э. Т. Крутько² (ela_krutko@mail.ru)

¹Белорусский государственный университет,

²Белорусский государственный технологический университет

Среди синтетических полимерных клеев широкое распространение получили экологически безопасные водорастворимые клеи. Одним из потребителей полимерных клеев на водной основе является упаковочная отрасль. В объеме клеев, предназначенных для изготовления упаковок, наибольшую долю составляют этикеточные, используемые для соединения бумаги со стеклянными поверхностями [1].

Характерной особенностью системы бумага-клей-стекло является то, что поверхность стекла отличается низкой шероховатостью. Это препятствует затеканию клея в поры склеиваемых материалов, снижая роль механического фактора. Способность клея удерживаться на склеиваемой поверхности определяется его химической природой и реологическими характеристиками полимерного раствора [1].

Основным компонентом силикатного стекла является SiO_2 . Тетраэдры кремний-кислородной сетки стекла содержат также оксиды одно-, двух- и трёхвалентных металлов (рис. 1) [2].

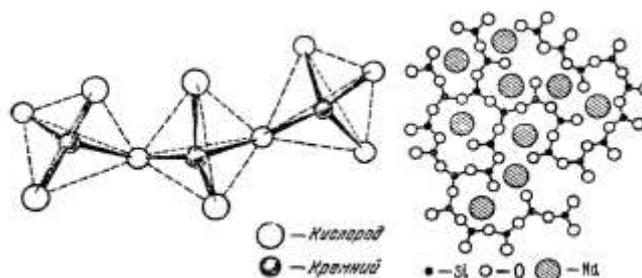


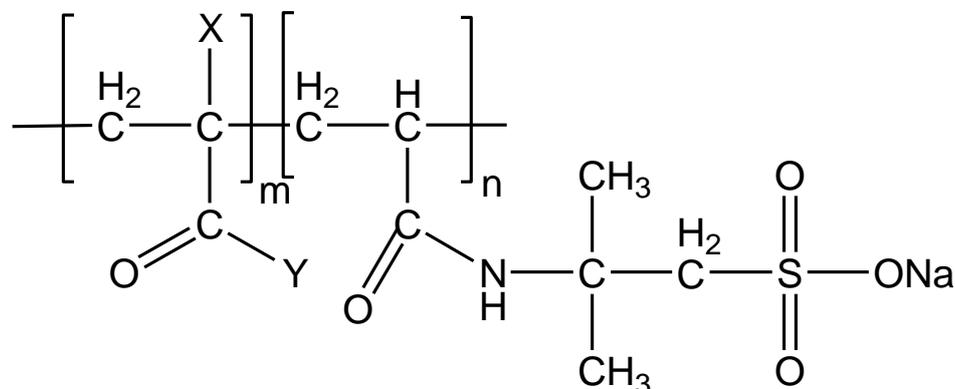
Рисунок 1 – Схематическое изображение молекулярной структуры силикатного стекла [2]

С тетраэдрами кремний-кислородной сетки структурно связаны поверхностные гидроксильные группы. В ИК спектрах стёкол обнаруживается интенсивный пик, соответствующий колебаниям свободных гидроксильных групп. Кроме гидроксильных групп на поверхности стекла имеется слой сорбированной влаги, которая с трудом удаляется при нагревании в вакууме до 400 – 500°C.

В соответствии с теорией адгезионных взаимодействий [3] высокой адгезией к стеклу обладают полимеры, содержащие полярные группы, способные к образованию водородных связей с гидроксильными группами на поверхности силикатного стекла, а также к ион-дипольному и химическому взаимодействию. Эти полимеры можно производить на основе сополимеров (СП) акриламида (АА) и акрилата натрия (АNa), получаемых щелочным гидролизом отходов полиакрилонитрильных волокон [1] с последующей нейтрализацией гидролизата. Водно-солевой раствор СП с мольной долей звеньев АNa не менее 0,67 применяется в качестве этикеточных клеев. Сополимеры аналогичного химического строения получают щелочным гидролизом полиакриламида (ПАА) [4] и сополимеризацией АА с соответствующими солями акриловой кислоты.

В отличие от первого способа, гидролиз ПАА и сополимеризация мономеров позволяет регулировать содержание акрилатных звеньев в широких пределах. Наличие способных к диссоциации карбоксилатных групп увеличивают адгезионную прочность сополимера к стеклу.

Полярные группы содержатся также в сополимерах АА с 2-акриламидо-2-метилпропансульфонатом натрия (АМПСNa). Известно, что СП АА и АМПСNa могут применяться [5] в качестве адгезионных и прочностных пропиточных составов для бумаги, однако количественная оценка их адгезии к стеклу не проводилась. Не исследованы адгезионные свойства сополимеров АМПСNa с другими производными акриловой и метакриловой кислот: метакриламидом (ММА), акрилатом и метакрилатом натрия (МАНa) (рис.2). Оценка их клеящей способности в системе бумага – клей – стекло представляется актуальной.



где X = H, CH₃; Y = NH₂, ONa

Рисунок 2 – Структурная формула СП АМПСNa с производными акриловой и метакриловой кислот

Целью настоящей работы является количественное определение показателей адгезии сополимеров 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната натрия с акриламидом, метакриламидом, акрилатом и метакрилатом натрия к силикатному стеклу в зависимости от химической природы сомономеров и соотношения мономерных звеньев в макромолекуле.

В качестве клея использовали 10 %-ные растворы гомо- и сополимеров АМПСNa с АА и МАА, АNa и МАNa, полученные радикальной полимеризацией в водном растворе в присутствии окислительно-восстановительной иницирующей системы - смеси персульфата аммония и сульфита натрия.

Состав сополимеров определяли методом инфракрасной спектроскопии. Длину цепей сополимеров оценивали по величине характеристической вязкости путем сравнения её с характеристической вязкостью и средневязкостной молекулярной массой гомополимеров. Изучение реологического поведения 10 %-ных водных растворов гомополимеров и сополимеров с различной мольной долей звеньев АМПСNa проводили с помощью реометра «RHEOTEST RN 5.1» (Германия).

Поскольку прочность клеевого соединения между силикатным стеклом и бумагой была значительно выше прочности бумаги, то вместо бумажного субстрата использовали картон (ТУ 400062502.001-2002). Покрытый раствором полимера участок картона размером 10×10 мм накладывали на край полоски силикатного стекла. Образец сушили при температуре 50°С до полного высыхания раствора полимера. Прочность склеивания определяли стандартным методом сдвига на разрывной машине РМУ-0.05-1 путем измерения величины разрушающего напряжения.

На рисунке 3 показаны зависимости величин разрушающего напряжения σ (КПа) клеевого соединения стекла с картоном от состава полимера и мольной доли звеньев АМПСNa. Разрушение клеевого соединения носит адгезионный характер. При склеивании разнородных субстратов растворами гомополимеров (рис. 3, кривая 1) прочность адгезионного соединения у поли-2-акриламидо-2-метилпропансульфоната натрия (ПАМПСNa) составляет 1090 КПа, то есть несколько выше, чем у ПАА (1010 КПа). Наличие гидрофобной метильной группы в составе звена гомополимера МАА снижает прочность клеевого соединения (кривая 2, мол. доля АМПСNa = 0) почти в 2 раза (583 КПа) по сравнению с ПАА.

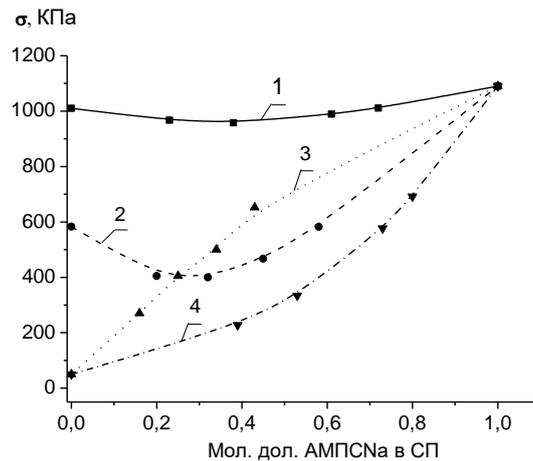


Рисунок 3 – Зависимости разрушающего напряжения σ клеевого соединения стекла с картоном для сополимеров АМПСНа с АА (1), МАА (2), АНа (3) и МАННа (4) от мольной доли звеньев АМПСНа

Самую низкую прочность, равную 50 кПа, имеют клеевые соединения гомополимеров АНа (кривая 3) и МАННа (кривая 4). Причиной изменения адгезионной прочности помимо химического строения является молекулярная масса полимера, имеющая максимальное значение $3,85 \cdot 10^6$ Да у ПАА, более низкое - у гомополимеров АМПСНа ($2,31 \cdot 10^6$ Да), МАННа ($1,5 \cdot 10^6$ Да), АНа ($2,8 \cdot 10^5$ Да) и самое низкое - у полиметакриламида ($2,7 \cdot 10^3$ Да).

Разнонаправленное влияние химического строения и молекулярной массы сополимеров, оцениваемой по величинам характеристической вязкости, приводит к тому, что наибольшей адгезией к стеклу обладает СП АМПСНа с АА (кривая 1), наименьшей – с МАННа (кривая 4). Увеличение мольной доли звеньев АМПСНа в сополимерах с МАА, АНа и МАННа приводит к возрастанию адгезионной прочности соединения с силикатным стеклом.

Полученные результаты прочности клеевого соединения при склеивании разнородных субстратов показали, что наибольшие перспективы в качестве водорастворимого клея имеет СП АМПСНа и АА. Поэтому реологические свойства гомо- и сополимеров оценивали по вязкости 10 %-ных водных растворов ПАА, ПАМПСНа, СП АМПСНа и АА с мольной долей звеньев АМПСНа в СП 0,1; 0,17; 0,23; 0,38 и 0,61, подвергнутых различным скоростям сдвига. По данным рисунка 4 видно, что растворы гомо- и сополимеров демонстрируют неньютоновское поведение при сдвиге в пределах экспериментального диапазона скоростей сдвига. Кривые показывают, что вязкость уменьшается с увеличением скорости сдвига растворов.

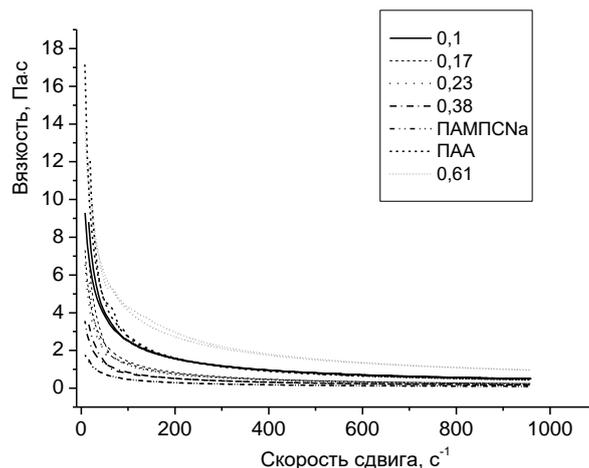


Рисунок 4 – Зависимость динамической вязкости от скорости сдвига 10 %-х водных растворов ПАА, ПАМПСNa, СП АМПСNa и АА с мольной долей звеньев АМПСNa в СП 0,1; 0,17; 0,23; 0,38 и 0,61

Сополимер АМПСNa и АА с максимальной мольной долей звеньев АМПСNa 0,61 был более чувствительным к сдвигу, чем сополимеры с другим соотношением звеньев, что может быть связано со способностью группы SO_3^- к образованию водородных связей, которые способствуют преобразованию структур в сополимерах во время сдвига [6].

Петля гистерезиса (рис. 4,5) из всех образцов наблюдается только у 10%-го раствора СП с мольной долей звеньев АМПСNa 0,61. Растворы остальных образцов ее не имеют, что говорит о почти полном восстановлении структуры после прекращения действия напряжения. Данное явление, когда площадь петли гистерезиса стремится к нулю, носит название «мгновенной тиксотропии» [7].

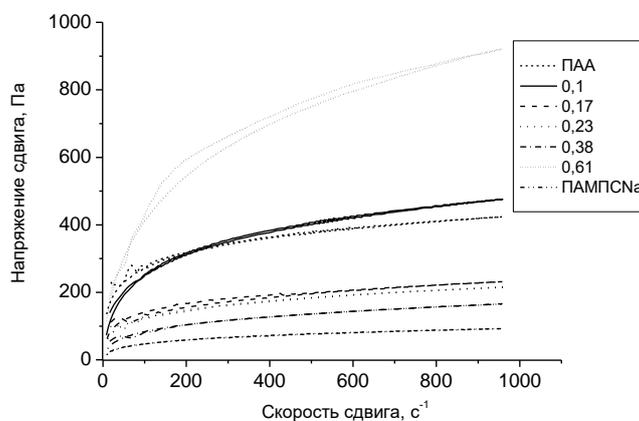


Рисунок 5 – Зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига для 10 %-х водных растворов ПАА, ПАМПСNa, СП АМПСNa и АА с мольной долей звеньев АМПСNa в СП 0,1; 0,17; 0,23; 0,38 и 0,61

Одним из преимуществ мгновенной тиксотропии является то, что она позволяет контролировать свойства текучести и текстуру клея. Когда раствор полимера проявляет мгновенную тиксотропию, его свойства легко изменять, применяя механическое напряжение или перемешивание, а вязкость можно быстро отрегулировать в соответствии с требуемыми характеристиками. Другое преимущество мгновенной тиксотропии заключается в том, что она позволяет улучшить стабильность материала, предотвращая осаждение или разделение частиц или компонентов. Обладая мгновенной тиксотропией, клей может сохранять более однородную консистенцию и сопротивляться изменениям свойств текучести с течением времени [8].

Таким образом, определены показатели прочности при сдвиге клеевого соединения на основе сополимеров 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната натрия с акриламидом, метакриламидом, акрилатом и метакрилатом натрия к силикатному стеклу и бумажным изделиям в зависимости от химической природы сомономера и соотношения мономерных звеньев в макромолекуле. Наиболее высокие показатели прочности, близкие к прочности субстрата, имеет клеевое соединение на основе сополимера 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната натрия и акриламида с максимальным содержанием ионогенных звеньев. Увеличение мольной доли звеньев 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната натрия в сополимерах с метакриламидом, акрилатом натрия и метакрилатом натрия приводит к возрастанию прочности клеевого соединения. Наименьшие показатели адгезионной прочности наблюдаются у сополимеров 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната натрия с метакрилатом натрия. На прочность клеевого соединения кроме химической природы и соотношения звеньев в сополимерах большое влияние оказывает длина полимерной цепи. Растворы гомо- и сополимеров 2-акрил-амидо-2-метилпропансульфоната натрия и акриламида являются неньютоновскими жидкостями, обладающими мгновенной тиксотропией.

Литература

1. Гринюк Е. В., Данилович Т. Г., Иванова Т. А., Круль Л. П. Клеи на основе водорастворимых полимеров // Химические проблемы создания новых материалов и технологий: сб. ст., вып. 3. (под ред. О. А. Ивашкевича). Минск: БГУ - 2008, С. 402-421.
2. Дерягин Б. В., Кротова Н. А., Смилга В. П. Адгезия твёрдых тел. М.: Наука. 1973, С. 9-27.

3. Белов П. А., Лурье С. А. Теория идеальных адгезионных взаимодействий // Механика композиционных материалов и конструкций – 2007 – Т. 13 – № 4, С. 519-533.

4. Круль Л. П. и др. Полиэлектролитные гидрогели на основе гидролизата нитрона // Тр. Белорусского гос. ун-та. Сер. Физиологические, биохимические и молекулярные основы функционирования биосистем. Минск, БГУ – 2008 – Т. 3, Ч. 2, С. 59–69.

5. Антонович О. А. Радикальная сополимеризация акриламида с солями 2-акриламидо-2-метилпропансульфоуксусной кислоты в различных средах: автореф. дисс. канд. хим. наук: 02.00.06. Казань, 2005. 18 с.

6. Нечаев А. И. Воронина Н. С., Вальцифер В. А. Влияние низкомолекулярных электролитов и кислотности среды на реологические свойства растворов акрилатных полимеров // Вест. ПНИПУ. Химическая технология и биотехнология – 2022 – № 1, С. 104–120.

7. Нелюб В. А., Бородулин А. С., Кобец Л. П., Малышева Г. В. Гистерезис вязкости в наполненных силоксановых связующих // Клеи, герметики, технологии – 2016 – №8, С. 25-29.

8. Вильнав Ж.-Ж. Клеевые соединения (пер. с фр.) М.: Техносфера. 2007, 384 с. - Мир материалов и технологий.

Основные направления развития адгезионных материалов на основе полиуретанов

*Д. С. Барута, М. Н. Лёшина, В. В. Соколова,
Н. А. Петровская, К. В. Ширшин (shirshin-k@homa.ru)
Компания Хома*

Традиционно адгезионные материалы на основе полиуретанов (ПУ) принято разделять на сольвентные, бессольвентные (одно- и двухкомпонентные), водные и водно-дисперсионные. Технология получения безводных составов является на сегодняшний день достаточно хорошо изученной и такие материалы производятся большим тоннажем. У российских производителей, в том числе и у «Компании Хома», ассортимент подобных адгезивных материалов постоянно расширяется.

Такие клеи применяются для резиновых покрытий, паркета, искусственной травы, грунтовочных и гидроизоляционных материалов, в качестве гибридных ПУ материалов, таких как силан-модифицированные и эпоксидно-полиуретановые системы. Например, в линейке клеев для резиновых и спортивных покрытий широкое применение находят клеи на основе эпоксидно-полиуретановых

полимеров, обладающие повышенной адгезией (рис.1). До недавнего времени основными поставщиками таких клеев на отечественный рынок были крупные европейские компании.



Рис.1. Укладка спортивного покрытия с ячеистой структурой нижнего слоя на эпоксидно-полиуретановый клей

В «Компании Хома» разработан и запатентован [1] клеевой материал, позволяющий надёжно фиксировать спортивные покрытия к бетонным и асфальтовым поверхностям, а также получать клеевой слой, сохраняющий гибкость при температуре до -30°C , что позволяет использовать состав на спортивных объектах, эксплуатируемых в зимнее время. Прочность при отслаивании данного покрытия от бетонного основания составляет от 2200 до 2700 Н/м. Повышенные требования по адгезии к таким клеевым материалам связаны с особенностями спортивных покрытий, представляющих собой специальную направленную ячеистую структуру. Из-за небольшой площади соприкосновения покрытия достаточно сложно надёжно приклеить на бетонное основание.

Требования потребителей диктуют необходимость разработки новых продуктов. Показательным примером такого взаимодействия с заказчиком стала разработка гибридного клея на основе силан-модифицированного полиуретана для набирающего популярность среди потребителей сетей DIY покрытия LVT на основе ПВХ. Благодаря тиксотропности состава клей используется для фиксации покрытий не только на горизонтальные, но и на вертикальные поверхности, а хорошая атмосферостойкость и гибкость при отрицательных температурах позволяет использовать его и для укладки покрытий на открытых площадках и балконах. Прочность при отслаивании составляет от 950 до 1050 Н/м при относительном удлинении 250-350 %.

Особо необходимо остановиться на продукте из линейки двухкомпонентных полиуретановых клеев для крепления пеностекла. Клей предназначен для фиксации на вертикальные поверхности плит и скорлуп из пеностекла. Он может быть интересен для компаний, занимающихся утеплением строений, трубопроводов и емкостей, например, для хранения химических реагентов. Ввиду хорошей гидрофобности и атмосферостойкости клей может выступать и в роли герметика для изоляции швов при проведении строительных работ. Благодаря эластичности клеевого слоя, сохраняющейся при температурах до -30°C , клей выдерживает жёсткие условия эксплуатации. Относительное удлинение клеевого слоя составляет 100 %, прочность сцепления пеностекла с металлическим основанием составляет от 0,3 до 0,4 МПа, при условии разрыва пеностекла [2]. Указанные характеристики продукта подтверждены протоколом испытаний ЦНИИ Промзданий.

Сотрудничество компании с автопроизводителями привело ученых к созданию линейки ПУ материалов для автомобильной отрасли: клеи для сэндвич-панелей автомобильных фургонов, для склеивания металлов, стеклопластика и пенопластов [3].

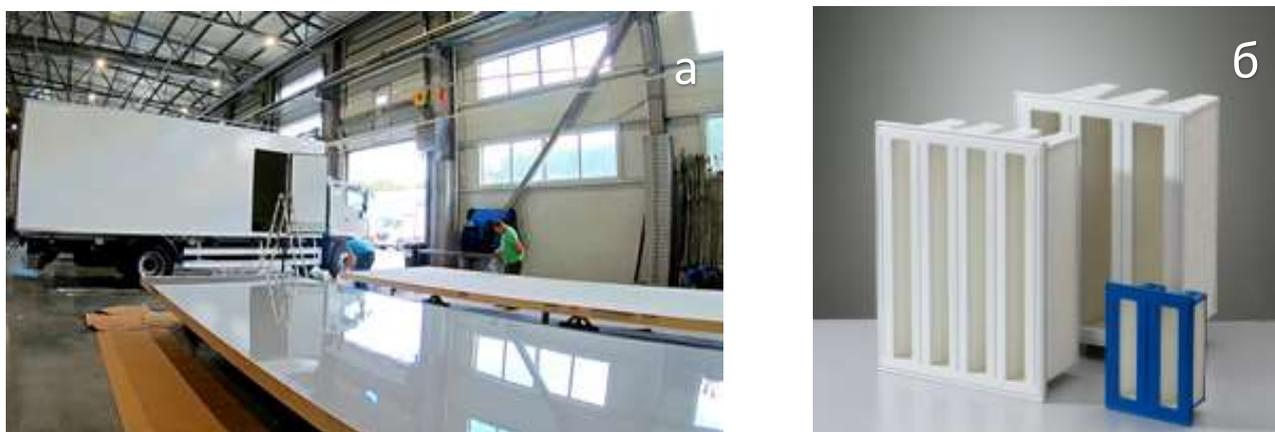


Рис. 2. Сборка изотермических фургонов с использованием ПУ клеев (а)
Фильтровальные элементы, изготовленные с использованием ПУ клеев (б)

В связи с большим различием в технологических особенностях применения данных клеев, была разработана целая линейка составов для сэндвич-панелей изотермических фургонов, отличающихся между собой показателями по жизнеспособности и времени открытой выдержки. Это продукты - марки homagrom 6115, 6145, 6155 и 6190. Клеи обладают высокими прочностными характеристиками, но при этом сохраняют и эластичность клеевого соединения, что важно в связи с наличием вибрационных нагрузок при эксплуатации фурго-

нов, а также по причине склеивания разнородных материалов, отличающихся коэффициентами линейного теплового расширения (рис.2). Прочность при разрыве клеев для сэндвич-панелей находится в диапазоне от 7,0 до 15,0 МПа, а относительное удлинение составляет от 40 до 70 %.

В линейке клеев для автопрома также представлены конструкционные клеи homaprom 6215 и 6255, которые используются при сборке изотермических фургонов. Данные клеи предназначены для конструкционного склеивания между собой таких разнородных материалов как углеродистая и оцинкованная сталь, стеклопластик, алюминий, фанера и дерево, ПВХ и других. В настоящее время проходит запуск новой производственной линии для производства целого ряда конструкционных высоковязких клеев, предназначенных для фиксации крупногабаритных деталей транспортных средств, например, передних масок трамваев (рис.3).

Помимо классических полиуретановых клеев в ассортименте компании для автомобильной отрасли представлены и силан-модифицированные полиуретановые герметики, достоинством которых является, в том числе, и низкая вязкость. Это позволяет составу самовыравниваться при герметизации горизонтальных швов, что сокращает трудозатраты на выполнение данной операции и обеспечивает более качественную герметизацию без зазоров. Герметик homaprom 931 STP предназначен для эластичной внутренней и внешней герметизации швов при производстве транспортных средств, кузовов, автоприцепов, железнодорожных вагонов и контейнеров. Вязкость продукта составляет от 30 000 до 50 000 мПа•с. Относительное удлинение 200-250 %.



Рис. 3. Применение ПУ клеев для фиксации передних масок трамваев.

Для автомобильной отрасли «Компания Хома» также предлагает наливной полиуретановый пол с целью получения бесшовного покрытия в фургонах-рефрижераторах. Использование данного покрытия позволяет получить прочное гладкое основание, устойчивое к истиранию, растрескиванию и обладающее стойкостью к действию агрессивных средств (моющих средств, растворов кислот и щелочей), используемых при мойке и дезинфекции транспортных средств, перевозящих пищевые продукты, в частности мясную и рыбную.

Прочность при разрыве покрытия составляет от 11,0 до 13,0 МПа, относительное удлинение – 35-50 %, истираемость по Таберу (1000 г/1000 ц) – не более 110 мг.

Одним из новых направлений в тематике полиуретановых клеев для компании стали клеи для фильтров. Покидающие российский рынок импортные производители клеев подтолкнули компании, производящие фильтровальные элементы, к поиску альтернатив среди отечественных продуктов.

На данный момент в компании разработаны клеи для фильтров homarom 6403 и homarom 6405. Данные клеи предназначены для заливки концевых дисков и рам, а также фиксации фильтровальных элементов к корпусу при изготовлении промышленных воздушных фильтров. Пригодны они и для склеивания бумаги, дерева, металлов (сталь черная, оцинкованная, алюминий).

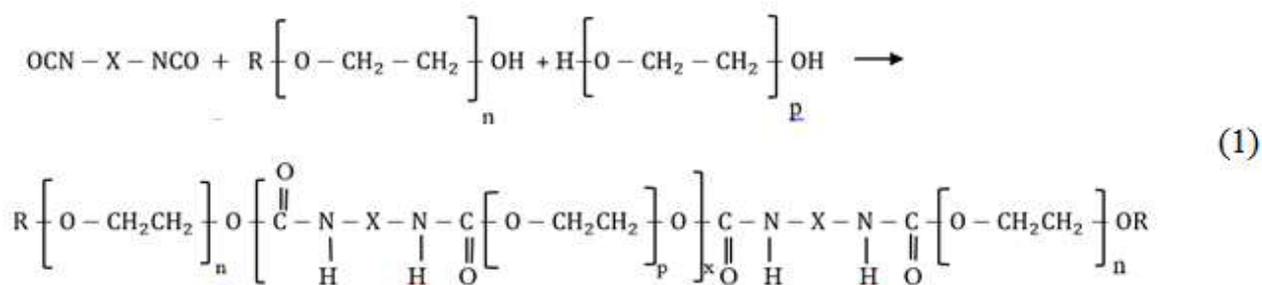
Клеи имеют разные времена открытой выдержки и гелеобразования, что важно с точки зрения технологии применения материалов. Также данные клеи отличаются эластичностью клеевого слоя, что связано с областью применения и типами склеиваемых материалов. Относительное удлинение homarom 6403 и homarom 6405 составляет 55-70 % и 30-40 %, а прочность при разрыве 5,5-6,5 МПа и 8,0-10,0 МПа, соответственно.

Перспективным направлением не только с технической, но и с научной точек зрения, является разработка ПУ составов для гибкой упаковки, так как включает в себя необходимость решения целого ряда задач: оценки влияния природы, строения изоцианатной и полиольной составляющих, свойств преполимера и условий проведения процесса на свойства конечного продукта.

В настоящее время синтезирована линейка ПУ композиций для гибкой упаковки, которая проходит испытания у потребителей-партнеров.

В отличие от описанных выше процессов и типов клеевых материалов, направление водно-дисперсионных ПУ клеев изучено еще недостаточно и в настоящее время интенсивно развивается. Эти материалы являются относительно безопасными как для человека, так и для окружающей среды из-за отсутствия в своем составе изоцианатов, кислот, растворителей и других агрессивных веществ. При их использовании отпадает необходимость в организации интенсивной вентиляции, рекуперации растворителей, значительно облегчается очистка сточных вод и снижается степень загрязнения природной среды.

В компании разработана оригинальная одностадийная технология получения линейки HEUR-загустителей (без применения растворителей и катализаторов), которые выгодно отличаются от известных загустителей на основе сополимеров (мет)акриловой кислоты (HASE-загустители). Обычно такие загустители получают из изоцианатов, гидрофобного первичного или вторичного этоксилированного спирта и полиэтиленгликоля.



В зависимости от состава сополимера, химической природы и структуры сегментов в составе молекулы, а также молекулярной массы полимера, эффективность загустителя изменяется в широких пределах, а реологический профиль получаемых растворов может изменяться от псевдопластичного до почти ньютоновского.

В рамках данной работы проведено исследование влияния молекулярной массы полиэтиленгликолей и этоксилированных спиртов на эффективность и реологию полученных на их основе ПУ-загустителей. Оценка потребительских свойств продуктов проводилась в сравнении с импортными аналогами как при загущении модельной стирол-акриловой дисперсии, так и в составе клея для линолеума (рис. 4).

Результаты тестирования показали, что по эффективности ПУ-загустители «Компании Хома» не уступают импортным аналогам.

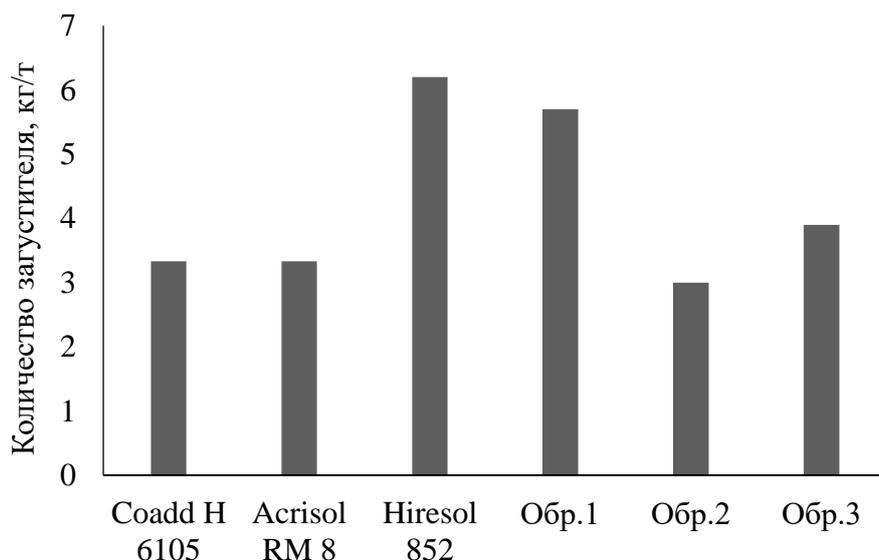
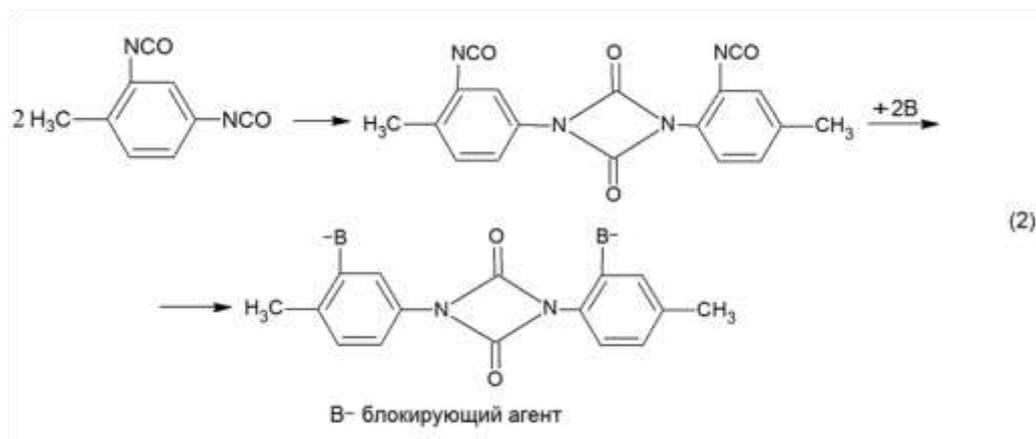


Рис. 4. Сравнение расхода синтезированных загустителей с импортными аналогами при достижении одинаковой эффективности в рецептуре наполненного клея для линолеума

Предложенный способ получения позволяет минимизировать затраты за счёт исключения стадии выделения полимера из растворителя, сушки полимера и перегонки растворителя. Полученный таким образом твердый полимер в дальнейшем переводится в товарную форму, которая, как и у большинства зарубежных НЕUR-загустителей, представляет собой водно-спиртовой раствор полимера. При этом соотношение компонентов и природа соразтворителя подбирается таким образом, чтобы обеспечить максимальную концентрацию действующего вещества при сохранении оптимальной вязкости.

Водные ПУ-дисперсии также относятся к числу перспективных полимерных материалов, которые широко применяются для создания покрытий с высокими эксплуатационными свойствами. Они сочетают в себе такие важные качества, как износостойкость, водостойкость, механическая твёрдость, эластичность и хорошая адгезия. Разработанные композиции не уступают по основным показателям импортным аналогам и производятся в промышленном масштабе. Они применяются при создании лакокрасочных и клеевых материалов, в частности, клеев для мембранно-вакуумного прессования (используются при производстве мебельных фасадов).

В рамках проведения исследований по созданию клеевых водных ПУ дисперсий была разработана технология получения водной дисперсии химически заблокированного димера 2,4-ТДИ, входящего в их состав, в соответствии со схемой:



Введение дисперсии блокированного изоцианата в рецептуру клея для мембранно-вакуумного прессования позволяет значительно повысить прочностные характеристики и теплостойкость клеевого шва. В России до последнего времени дисперсии латентных отвердителей не производились, а одной из наиболее известных марок на мировом рынке такого типа продуктов являлась дисперсия Aqualink U компании Aquaspersions. Сравнительные характеристики импортного аналога и разработанного продукта представлены в таблице.

Уникальными достоинствами разработанного материала являются относительно низкая температура его активации и длительный срок хранения дисперсии.

Таблица – Сравнение основных показателей дисперсии блокированного 2,4-ТДИ и Aqualink U при температуре активации 60°C

Исходная ПУ-дисперсия	Клеевая ПУ-дисперсия	Прочность склеек при отслаивании, Н/м	Теплостойкость при отслаивании на фасадах, °С
Aqualink U	Dispercoll U56	1926±176 (AF+SCF)	110
Дисперсия Нона		2088±372 (SCF)	110
Aqualink U	Adwel 1665	1690±158 (SCF)	110
Дисперсия Нона		1844±129 (SCF+CSF+AF)	110

Литература

1. Соколова В. В., Давыдова Н. А, Резниченко А. С. Клеевая композиция на основе модифицированной полиуретаном эпоксидной смолы холодного отверждения для фиксации двухслойных покрытий из полиизопреновой резины. Пат. 2790378 РФ. (опубл. 2023 г.)

2. Соколова В. В., Барута Д. С., Шурыгина Ю. Н. Полиуретановый клей для фиксации теплоизоляционных материалов на основе пеностекла // Клеи, герметики, технологии – 2019.- № 4, С. 9-15.

3. Соколова В. В., Черкасова Е. Н. Полиуретановые адгезивы для машиностроения и транспорта. Адаптация к современным реалиям // Полимерные материалы – 2023- № 5, С. 20-23

Влияние химической и физической модификации на формирование структуры эпоксидных полимеров

В.Ф. Строганов (svf08@mail.ru)

Казанский государственный архитектурно-строительный университет

В докладе рассматриваются теоретические структурные основы химической модификации эпоксидных полимеров (ЭП).

Концепция модификации полимеров, сформулированная в последней четверти XX века, признана одной из основных в технологии пластмасс и широко используется при разработке полимерных материалов, в том числе для придания им новых функциональных свойств. Кроме практической значимости, модификацию можно рассматривать и как способ изучения взаимосвязи структуры и свойств полимеров.

Структуру густосетчатых полимеров, каковыми являются и эпоксидные, характеризуют [1] следующими уровнями: молекулярным, топологическим и надмолекулярным. Первоначально о вкладе каждого из уровней существовали противоречивые взгляды, которые сводились к двум диаметрально противоположным моделям: гомогенной (представляющей полимер в виде неоднородной, дефектной сетки) и микрогетерогенной (представляющей полимер в виде набора структурных образований различных типов, характеризующихся наличием поверхностей раздела). Сторонники «гомогенной модели» считали, что сетчатые полимеры характеризуются лишь химической и топологической неоднородностью, а сторонники «микрогетерогенной модели» распространяют неоднородность и на надмолекулярный уровень структуры. Существует также компромиссный вариант - в рамках единой качественной физической модели, в которой статистический топологический подход дополняется представлениями о наличии в стеклообразном состоянии участков свободной поверхности

микрополостей и микротрещин, являющихся элементами свободного объема, играющих роль дефектов и обуславливающих при определенных условиях микрогетерогенность. В этом случае гомогенная и гетерогенная структура рассматриваются как предельные случаи реальных структур. Для такой модели считают возможным увеличение прочностных характеристик ЭП при повышении гомогенности микрогетерогенных систем и повышении уровня межмолекулярных взаимодействий (для гомогенных). Говоря об уровне структурной организации сетчатых полимеров, необходимо иметь в виду, что между ними существует не однозначная, а многогранная разновидность прямой и обратной зависимости. Основной причиной, обуславливающей эту взаимосвязь, является влияние химического строения фрагментов сетки (атомов, атомных групп) на возможность реализации межмолекулярных взаимодействий каждого известного типа (сетки физических связей). Именно химическое строение полимеров – элементный состав структурных единиц, тип и положение функциональных групп, конфигурация и конформация участков полимерных цепей характеризуют *молекулярный уровень*.

Повторяющийся фрагмент является «главной» подсистемой, поскольку ей определяются структура и свойства последующих уровней организации. Главной структурной подсистемой в ЭП является фрагмент полимерной сетки, включающей звенья исходного олигомера (при гомополимеризации) и отвердителя (при поликонденсации). Подвижность и полярность внутренних и боковых цепей в повторяющемся фрагменте являются теми основными составляющими, которые обуславливают влияние молекулярной структуры на другие уровни структурной организации и свойства ЭП. Показано, что алифатические цепочки в густосетчатых эпоксидно-аминных полимерах обладают повышенной гибкостью. Их конформационный набор, а, следовательно, и кинетическая гибкость, практически не зависят от того, где они находятся: в молекуле олигомера или в цепи линейного, или сетчатого полимера. Это положение является весьма важным, поскольку свидетельствует об основополагающем влиянии строения исходных молекул олигомеров и отвердителей на свойства отвержденных полимеров [2-3]. Среди основных факторов, регламентирующих молекулярный уровень структуры, выделяют [4]: реакционную способность исходных компонентов (наличие функциональных групп в олигомере, отвердителе и их потенциальную активность в тех или иных типах реакций); температурно-временные режимы, при которых

реализуются данные процессы; механизмы протекания полиреакций (полимеризация, поликонденсация, полиприсоединение); природу инициирования (тепловое, вещественное, высокие энергии) и природу развития процессов роста цепи (радикальная, ионная, координационная и каталитическая реакции).

Топологическая структура характеризует связанность и разветвленность в сетчатом полимере, который можно представить, как молекулу макроскопических размеров, сочетающую систему циклических структур с системой распределенных по объему различных межузловых цепей. Такую молекулу изображают в виде бесконечного циклического графа. В рамках этих представлений основными характеристиками топологической структуры, в предположении идеальных сеток (тетраэдрической, кубической и др.), являются концентрации узлов (v_c) и цепей (n_c) или среднестатистическая молекулярная масса межузлового участка (сегмента) цепи (M_c). Зависимость густоты сшивки на свойства сетчатых полимеров (СП) в высокоэластическом состоянии, что очень важно, например, для исследования эффекта «память формы» (ЭПФ), в большей мере изучена для редкосшитых эластомеров и в меньшей - для густосетчатых полимеров. Наличие топологических дефектов (нерегулярность сетки, неэффективные цепи, замкнутые циклы, несвязанная золь-фракция) в различных СП затрудняют применение расчетных методов для оценки значения топологической структуры, а в стеклообразном состоянии эта задача еще более проблематична. Достаточно убедительны и наиболее информативны, на наш взгляд, исследования, выполненные с использованием методов расчетного моделирования и ряда релаксационных методов [5-6]. В работе [6] показано, что для эпоксидно-аминных полимеров основными видами химических дефектов являются «свободные концы», а топологических - химические узлы, имеющие различную связанность с каркасом сетки.

Указанные дефекты обуславливают снижение степени превращения реакционноспособных групп в сетчатом полимере до значений $\alpha = 92-93\%$ (топологического предела), а теоретический предел для трехмерных моделей равен 97-98%. Концепция структурно-кинетической неоднородности релаксационных свойств в наибольшей мере экспериментально подтверждена при получении гетерогенных систем, когда эти свойства реализуются вплоть до термодинамического разделения компонентов, и гораздо в меньшей

мере применима для систем, у которых термодинамическое разделение не наблюдается или компонентное разделение не завершено.

В значительной мере взаимосвязи топологического уровня со свойствами ЭП осложнено влиянием и вкладом надмолекулярной структуры, которая определяется характером межмолекулярных взаимодействий химических структурных фрагментов, боковых активных цепей и степенью упорядоченности в их взаимном расположении. Характер межмолекулярного взаимодействия в ЭП определяется наличием в элементарных фрагментах сетки полярных атомов, группировок и их взаимодействием. В полимерах выделяют следующие виды межмолекулярных взаимодействий: дисперсионное, индукционное, дипольное и водородные связи. Названные взаимодействия образуют лабильную пространственную сетку (наряду со стабильной сеткой ковалентных связей). В частности, в густосетчатых ЭП физическая сетка водородных связей по плотности даже превышает в 2-4 раза концентрацию химических узлов, достигая значений $4 \cdot 10^{21}$ в см^3 [5-6]. На данном этапе исследований большинство специалистов высокую механическую прочность полимеров в стеклообразном состоянии все же связывают, главным образом, с межмолекулярными взаимодействиями и плотной упаковкой ароматических ядер, содержащихся в химической структуре полимеров.

Анализ рассмотренных результатов исследований позволяют представить структуру ЭП как суперпозицию двух сеток: стабильной сетки ковалентных связей, характеризующейся неоднородностью на молекулярном и топологическом уровнях, и термофлуктуационной сетки физических связей, обусловленной реализацией всех возможных типов межмолекулярных взаимодействий групп и атомов фрагментов сетки. Рассматриваемая модель предполагает возможность регулирования молекулярной подвижности сетчатых полимеров за счет изменения химического строения (природы узла, межузловых фрагментов и их кинетической гибкости, полярности групп и др.).

Предсказание уровня физических характеристик по их химическому строению, на начальных этапах структурных исследований и модификации полимеров, в том числе и ЭП, носило сугубо качественный характер, основанный на сравнительном сопоставлении свойств. Однако ситуация изменилась после предложенного Ван-Кревеленом Д. [7] и развитого в исследованиях ряда ученых Аскадского А. А., Слонимского Р. М., Иржаком В. И. и др. [5] принципа аддитивности, основанного на формулировании вкладов атомов, связей и групп,

входящих в макромолекулу, в показатели макроскопических свойств полимеров (прочности, плотности, T_c и др.). Следует подчеркнуть, что принцип аддитивности имеет существенные ограничения при переходе к реальным ЭП более сложного строения, в том числе при модификации полимеров. Тем не менее, многочисленные исследования по изучению влияния структуры на свойства ЭП показывают, что изменяя природу исходных олигомеров, отвердителей и их соотношения, условия протекания реакций, формирования полимерных сеток и режимы их получения, можно влиять на уровень свойств полимеров и материалов на их основе. Таким образом, суть химической модификации эпоксидных композиций и приемов изменения эксплуатационных свойств полимеров заключается во введении фрагментов различного строения в структуру сетки с целью целенаправленного изменения релаксационных свойств сетчатых полимеров (как одним из основных факторов и параметров, который, возможно достаточно надежно определять и контролировать). Важно отметить, что при реализации данного подхода возможно и необходимо контролировать также изменения эффективности густоты сетки физических связей в полимере.

Для изучения влияния химического строения модификаторов эпоксидиановых композиций аминного, ангидридного и каталитического видов отверждения в условиях протекания основной и конкурирующей реакцией полиприсоединения, как в случае жестких, объемных, так и в случае гибких линейных структур, а также при формировании ЭП в условиях протекания параллельных реакций полимеризации и поликонденсации полимер-полимерных систем, были выбраны эпоксидные адамантансодержащие и эпоксигидроксиуретановые, а также эпоксидноаллиловые полимеры [8].

Изучены особенности процессов отверждения адамантансодержащих эпоксидных композиций и свойства ЭП на их основе [9]. Рассмотрены методы модификации с целью регулирования технологических и уровня эксплуатационных характеристик адамантансодержащих ЭП аминного и ангидридного отверждения [8].

Изучены особенности модификации эпоксидно-аминных композиций олигоэфирциклокарбонатами (ОЭЦК), протекающей по двум конкурирующим реакциям с образованием сетчатых полимеров. Установлены условия модифицирующего эффекта при введении алифатических гидроксиуретановых релаксаторов, что открывает новые возможности модификации эпоксиаминных композиций [8].

Исследованы особенности взаимной модификации эпоксиаллиловых полимеров, получаемых в результате одновременного и последовательного протекания двух реакции – полимеризации и поликонденсации [10].

Наряду с развитием методов химической модификации в период 1960-1980-х годов наблюдалось увеличение активности в изучении роли высоких давлений (физическая модификация) в формировании комплекса физико-механических и эксплуатационных свойств полимерных материалов.

Возможности и роль физической модификации рассмотрены при исследовании влияния эффекта высокого гидростатического давления на эпоксикаучуковые олигомерные композиции для повышения уровня их однородности и физико-механических характеристик ЭП.

Литература

1. Иржак В. И., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Сетчатые полимеры: синтез, структура, свойства – Наука, 1979. – 250 с.
2. Олейник Э. Ф. Структура и свойства густосетчатых полимеров в стеклообразных состояниях: дисс. докт. хим. наук – Москва, 1980 – 384 с.
3. Ведянина Н. С., Кузнецова В. Н. Исследование взаимодействия эпоксидного кольца со связью –N на модельной реакции ФГЭ с анилином // Изв. АН СССР -1976 -№9, С. 1952-1962.
4. Липатова Т. Э. Каталитическая полимеризация олигомеров и формирование полимерных сеток – Киев.: Наукова думка, 1974. – 207 с.
5. Аскадский А. А. Структура и свойства теплостойких полимеров -М.: Химия, 1981. – 320 с.
6. Аскадский А. А., Кондращенко В. И. Компьютерное моделирование полимеров -М.: Научный мир, 1999. – 543 с.
7. Ван Кревелен Д. В. Свойства и химическое строение полимеров - М.: Химия, 1976. – 416 с.
8. Строганов В. Ф., Строганов И. В., Белошенко В. А. Эпоксидные полимеры с эффектом памяти формы: структура, свойства, применение: монография. – Казань: Изд-во Казанск. гос. архитект.-строит. ун-та, 2017. – 244 с.
9. Строганов В. Ф., Михальчук В. М., Ланцов В. М. и др. Исследование межмолекулярной подвижности в процессе отверждения системы диглицидиловый эфир дифенилолпропана – 1,3-бис(аминометил)адамантан // Докл. АН СССР – 1986 – Т. 291 -№4, С. 903-908.
10. Строганов В. Ф., Михальчук В. М., Ланцов В. М. и др. Исследование молекулярной подвижности в процессе отверждения системы диглицидиловый эфир дифенилолпропана – 1,3-бис(аминометил)адамантан // Докл. АН СССР – 1986 –Т. 291 -№4, С. 908-912.

Работы профессора Додонова В. А. в области реакционных акриловых адгезивов

А. В. Гущин (gushchin4@yandex.ru)

*Национальный исследовательский Нижегородский
государственный университет им. Н. И. Лобачевского*

Профессор Виктор Алексеевич Додонов (1933-2021) - Заслуженный деятель науки РФ, действительный член Академии инженерных наук РФ, руководитель научно-педагогической школы ННГУ «Органическая и элементоорганическая химия - радикальные реакции в жидкой фазе», автор 42 патентов и авторских свидетельств на изобретения, 500 научных статей.



После окончания химического факультета Горьковского госуниверситета им. Н. И. Лобачевского В. А. Додонов в течение 3 лет работал в НИИ химии при ГГУ, затем поступил в аспирантуру по кафедре органической химии к проф. Г. А. Разуваеву, и по его рекомендации прошёл годичную стажировку в Оксфордском университете в известной лаборатории Dysene Perrens Lab. в группе ученого с мировой известностью - профессора Уильяма А. Уотерса, члена Королевского химического общества Соединённого Королевства.

В 1971 г. В. А. Додонов стал заведующим кафедрой органической химии ГГУ, в 1975 г. защитил докторскую диссертацию «Исследование в области элементоорганических пероксидных соединений и перацилалкил(арил)карбонатов» (научный консультант – академик Г. А. Разуваев).

Додоновым В. А. впервые в мировой практике был проведен направленный синтез, изучена реакционная способность и строение пероксипроизводных непереходных элементов, в том числе металлоорганических пероксидов типа $R_nMOOBu-t$ ($M = Hg, Tl, Si, Ge, Sb, Bi$ и др., $n=2-4$), органических пероксидов с металлоорганическими фрагментами типа $R_nMOC(O)(CH_2)_mOObu-t$ и $R_nMOC(O)(CH_2)_mC(O)OObu-t$ ($M = Si, Ge, Sn, Sb$), а также органометаллических пероксидов Tl, Si, Ge, Sb , содержащих пероксидные группировки R_nMOOMR_n и $R_nMOOM'R_m$.

На основе металлоорганических пероксидов предложены оригинальные низкотемпературные иницирующие системы для полимеризации виниловых мономеров.

Под руководством В. А. Додонова были синтезированы новые классы органических и элементоорганических пероксидов. В работах с академиком Г. А. Разуваевым, профессором А. В. Рябовым и его аспирантами было установлено, что комплексы и радикалы, образуемые при взаимодействии пероксидов с элементоорганическими соединениями, проявляют уникальные свойства инициировать процессы полимеризации мономеров акрилового и винилового ряда.

При исследовании полимеризации метилметакрилата (ММА), инициированной борсодержащими соединениями в полиэтиленовой оболочке, было установлено, что при этом происходит не только радикальная полимеризация ММА, но и прививка мономера на полиэтилен.

Высокая адгезия полимеризующегося ММА в присутствии борсодержащей акрилатной иницирующей системы к полиэтилену впервые была отмечена В. А. Додоновым с аспирантом З. В. Орловой при производстве экспериментальной партии дакрила при использовании в качестве реакционных емкостей полиэтиленовых пакетов. Оказалось, что полученный дакрил было невозможно отделить от тары из-за его приклеивания к полиэтилену.

В дальнейших разработках целевыми материалами при склеивании использовались полимеры с низкой поверхностной энергией, такие как полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид, фторопласт. Поверхность полиэтилена, полипропилена, поливинилхлорида активируется взаимодействием с алкоксильными радикалами, образующимися при окислении триалкилбора, по механизму радикального замещения, вследствие чего осуществляется химическая прививка полиакрилатов к поверхности термопласта. Прочность клеевого шва на сдвиг достигает 11 МПа. Необходимо отметить, что при использовании органического пероксида дициклогексилпероксидкарбоната (ЦПК) в отсутствие органоборана алкокси-радикалы не вызывают химической прививки к поверхности полимера. Политетрафторэтилен приклеивался также очень эффективно, прочность клеевого шва достигала 9 МПа.

Эти работы позволили впервые в мире создать клей для склеивания низкоэнергетических поверхностей без их предварительной подготовки [1].

Простота метода обуславливалась использованием стабильного на воздухе комплекса бороорганического соединения с амином. В момент смешивания его с метакриловой кислотой происходило высвобождение свободного триалкилбора, который окислялся на воздухе с образованием алкильных радикалов, ведущих процесс отверждения клеевой композиции, а также алкоксильных радикалов, участвующих в прививке макроцепей к поверхности склеиваемого эластомера:

Выбор триалкилбора является ключевым в этом процессе. Во-первых, R_3B способен при комнатной температуре окисляться кислородом и пероксидами (образующимися *in situ*, либо добавленными специально) с образованием алкильных и алкоксильных радикалов, выступая радикальным инициатором полимеризации. Кроме этого, R_3B как кислота Льюиса образует донорно-акцепторные комплексы с растущим акрилатным макрорадикалом, сопровождая стадию роста полимеризационной цепи. Также R_3B участвует в стадии обрыва радикальной цепи. В качестве триалкилборанов были исследованы коммерчески доступные соединения с различными алкильными радикалами (этил, пропил, бутил, изобутил), синтезируемые по реакции гидроборирования алкенов.

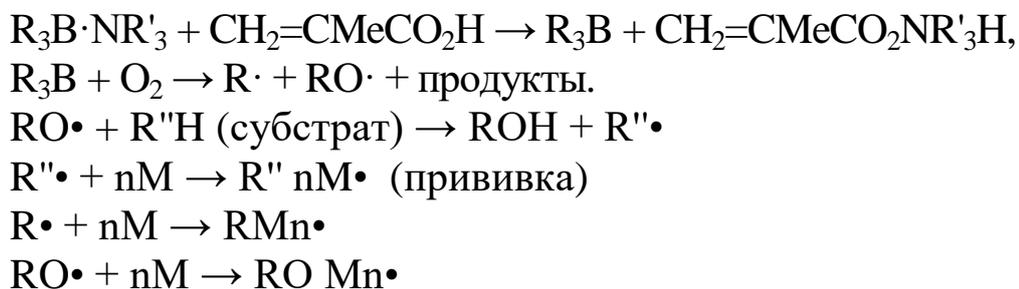
Амины играют роль основания Льюиса и образуют прочные комплексы с R_3B , устойчивые на воздухе. В качестве аминов использованы аммиак, изобутиламин, моноэтаноламин, 3-метоксипропиламин, гексаметилендиамин, пиридин.

Активатором, высвобождающим триалкилбор из аминного комплекса, выступает кислота, входящая в состав второго компонента двухупаковочного клея. Это кислота Бренстеда (соляная, серная, фосфорная, акриловая, метакриловая) или кислота Льюиса ($SnCl_4$, $TiCl_4$). Наиболее удобна метакриловая кислота, так как она сама и ее соли сополимеризуются с ММА.

Акрилатный компонент двухупаковочного клея включает коммерчески доступные мономеры, такие как метилметакрилат, бутилакрилат. Установлено, что введение малых добавок некоторых других моно(мет)акрилатов (парахлорфенилметакрилат и 2-нафтилакрилат), а также ди(мет)акрилатов (триэтиленгликольдиметакрилат, диметакрилат трифенилсурьмы) увеличивают прочность клеевого шва.

С целью загущения мономерной смеси использован низкомолекулярный полиметилметакрилат промышленного производства — дакрил.

В общем виде схема инициирования и полимеризации, состоящая во взаимодействии образующихся радикалов с метакриловым мономером и субстратом приводят к установлению адгезионного контакта:



Измерение количества привитого полимера на поверхности полипропилена гравиметрическим методом показало [2], что рост полимерного слоя на поверхности происходит в течение первых 30-40 мин (рисунок 1, а). Кинетика прививки хорошо коррелирует с увеличением прочности клеевых соединений из полипропилена после начала отверждения клея (рисунок 1, б).

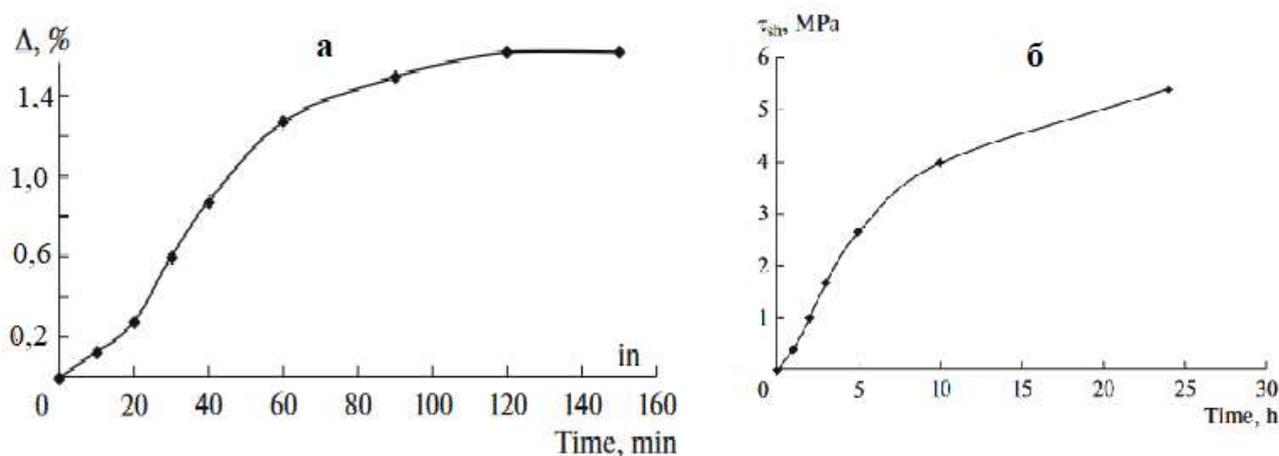


Рисунок 1 – Зависимость количества привитого полимера (а) и прочности при сдвиге клеевого соединения (б) от времени полимеризации

Растворенный кислород, присутствующий в акрилатной основе в незначительных количествах, способен обеспечивать быстрое окисление R_3B и эффективное инициирование полимеризационного отверждения клея. Введение в систему дополнительных пероксидных соединений способствует ускорению полимеризации (рисунок 2). Додоновым с соавторами были проведены исследования по влиянию строения органических и элементоорганических пероксидов и соотношения пероксида и триалкилборана, в результате чего подобраны оптимальные условия для повышения скорости реакции и степени полимеризации [3].

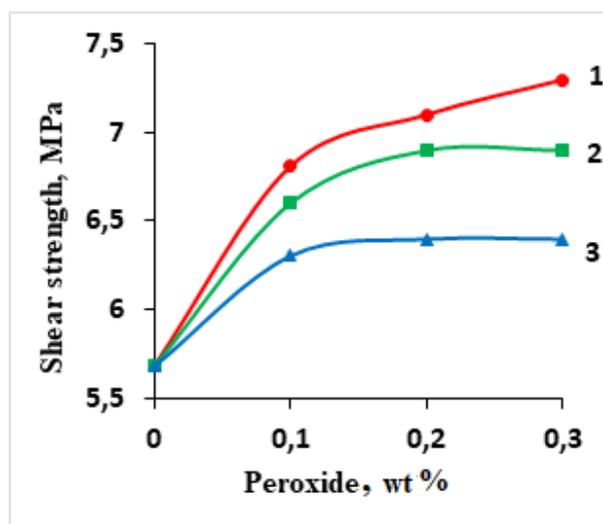
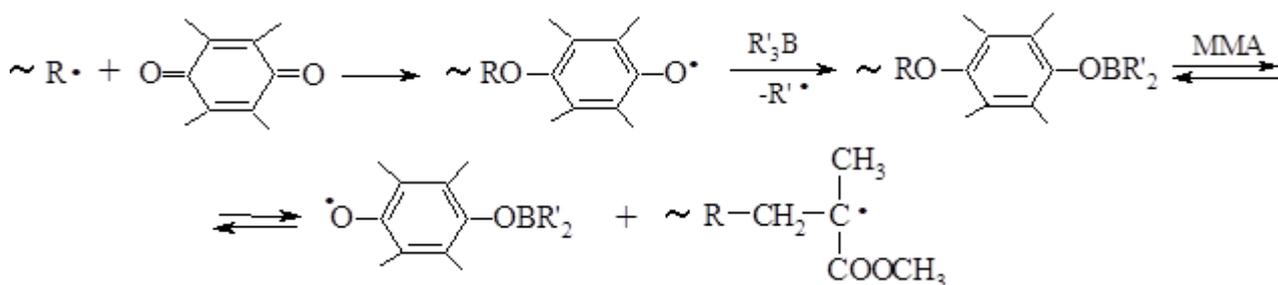


Рисунок 2 – Влияние пероксидов на прочностные свойства клеевых соединений:
 1 – пероксид бензоила, 2 – пероксид лаурила, 3 – трет.бутилгидропероксид

Коммерческие (мет)акрилатные мономеры всегда содержат гидрохинон или другие стабилизаторы, продлевающие срок их хранения. Установлено, что при использовании указанной иницирующей системы на основе триалкилбора процесс отверждения не чувствителен к гидрохинону, вследствие чего нет необходимости очищать мономеры от ингибитора. Более того, гидрохинон оказывает регулирующее действие на скорость полимеризации и молекулярную массу образующегося полимера за счет комбинации реакций гидрохинона с растущими макрорадикалами и непрореагировавшим борорганическим соединением. Одним из продуктов превращения гидрохинона является *para*-бензохинон. Как показали исследования, *para*-бензохинон в присутствии борорганического соединения тоже не является ингибитором, а участвует в ряде важных радикальных реакций [4]:



Введение малых количеств хинона в клеевую композицию является дополнительным фактором повышения прочности склеивания [5].

Термостойкость полимера, получающегося при отверждении акрилатной клеевой композиции, является необходимым важным фактором ее применения в практике. Методом термогравиметрии установлено преиму-

щество ПММА, полученного с использованием борсодержащей иницирующей системы по сравнению с ЦПК. С целью дальнейшего повышения устойчивости полиметилметакрилата к термоокислительной деструкции применены малые добавки непредельных карбонильных соединений, которые способны модифицировать концевые звенья полимерных цепей и стабилизировать полимер.

В направлении создания композиционных полимерных материалов актуальным является достижение высокой адгезии полимерной акрилатной композиции к поверхности металлических изделий. Созданы рецептуры двухупаковочного клея, обеспечивающие прочность клеевого шва на стали, алюминии, меди. Результаты работы защищены 23 авторскими свидетельствами и патентами.

Таким образом, были разработаны уникальные клеевые составы, способные при комнатной температуре без предварительной подготовки поверхности склеивать полимеры с низкой поверхностной энергией (полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид, тефлон), а также создавать новые композиционные материалы из этих полимеров и металлов. Клеевые материалы нашли применение в строительной промышленности при сборке полимерных трубопроводов (внедрено на предприятиях Минюгстроя).

Разработки В. А. Додонова вызвали интерес у американской фирмы Dow Chemical, которая в течение ряда лет финансировала студентов и аспирантов, работающих в этом направлении.

В последующем, подобные клеевые материалы и технологии их применения были разработаны такими известными компаниями как 3M, Loctite, Dow Chemical, Permabond и др. На автозаводах Европы были запущены новые технологии сборки, при которых полипропиленовые бамперы на конвейере приклеиваются к стальному кузову конструктивными акриловыми клеями.

В. А. Додонов обладал широкой эрудицией и многогранным талантом. Наряду с разработками в области радикальной полимеризации и клеев он добился значительных успехов в ряде других направлений. Одно из них связано с изучением реакций окисления органических веществ пероксидами в присутствии соединений металлов. Установлено, что в мягких условиях при комнатной температуре можно осуществлять введение кислородсодержащих функциональных групп в углеродный скелет органических молекул различных классов, в том числе и наиболее инертных веществ – углеводородов. Причем, в определенных условиях главным участником реакции становится кислород воздуха, а пероксид и металл

выступают катализаторами. Это направление является чрезвычайно актуальным в современной науке, так как предполагает использование неисчерпаемого атмосферного кислорода в органическом синтезе.

Ещё одной значительной ветвью научных разработок кафедры под руководством В. А. Додонова стало развитие органического синтеза с применением арильных соединений сурьмы и висмута в условиях катализа соединениями меди и палладия. Указанные металлоорганические реагенты позволяют при 20-50°C избирательно оказывать О-, N-, С-арилирующее действие на субстраты, включающих группы ОН, NH, С=С-Н.

Работы по этим превращениям параллельно велись нобелевским лауреатом сэром Дерекком Р. Х. Бартоном и Жан-Пьером Фине и получили названия конденсации Бартона — Додонова.

В течение ряда лет В. А. Додонов одновременно с заведованием кафедрой органической химии ННГУ руководил лабораторией органической химии НИИ химии ННГУ и развивал исследования процессов газофазного разложения бис(этилбензол)хрома. Получены пленочные покрытия хрома для производства резисторов, покрытия карбида хрома для защиты поверхности алюминиевых ТВЭЛов, а также увеличения износостойкости режущего инструмента для металлообработки. Работы по нанесению пленочных металлосодержащих покрытий на стекло и керамику имели важное практическое значение.

Виктору Алексеевичу Додонову в 2023 году исполнилось бы 90 лет. Добрую и светлую память о нем, как высокоинтеллигентном человеке, выдающемся изобретателе, неутомимом исследователе и прекрасном университетском педагоге навсегда сохранят его близкие, многочисленные ученики и все, кто с ним работал и общался.

Литература

1 Разуваев Г. А., Додонов В. А., Жаров Ю. В., Краснов Ю. Н. Композиция для склеивания фторопласта и полиэтилена SU1457392 А1 (опубл.1996г., с приоритетной датой 1986 г.)

2. Dodonov V. A., Starostina T. I. Radical bonding thermoplastics and materials with low surface energy using acrylate compositions // Polym. Sci. Ser. D. -2018 - V. 11, P. 60-66.

3. Додонов В. А., Верховых Р. А., Ломакин С. С., Гуцин А. В. Влияние природы небольших добавок органических пероксидов, олигоэфиракрилатов и металлоорганических диакрилатов на скорость отверждения и адгезионную способность акрилатной композиции // Клеи, герметики, технологии. - 2014 - №2, С. 19-23.

4. Додонов В. А., Гришин Д. Ф. Особенности полимеризации некоторых виниловых мономеров на радикальных инициаторах, содержащих триизобутилбор, в присутствии гидрохинона и бензохинона // Высокомолек. соед. Б. -1993 - Т.35 -№3, С. 137-141.

5. Додонов В. А., Ломакин С. С., Гуленова М. В. Влияние малых добавок п-хинонов на скорость отверждения и адгезионную прочность акрилатной композиции // Клеи, герметики, технологии. 2013. № 11, С. 29-33.

Стратегическое партнёрство АПКГ – предприятие – вуз в подготовке кадров для индустрии клеев и герметиков России

***Ю. А. Наумова (naumova@mirea.ru), Л.Р. Люсова
Институт тонких химических технологий им. М. В. Ломоносова***

Современные проблемы инженерного образования России связаны с макроэкономическими факторами текущей ситуации, а также с динамикой развития страны за последние 25 лет.

Огромное влияние на развитие инженерных кадров оказывает падение престижа инженерных специальностей. Вместе с этим во многих отраслях промышленности, в том числе в индустрии клеев и герметиков, в результате мощного оттока квалифицированных и активных специалистов возник дефицит кадров.

Современная система высшего образования, в основе которой лежит практико-ориентированный подход к подготовке выпускников в соответствии с требованиями федеральных государственных образовательных стандартов высшего образования и высокотехнологичных отраслей промышленности к выпускникам ВУЗов, находится на стадии обновления в связи с указом Президента РФ от 12.05.2023 г. «О некоторых вопросах совершенствования системы высшего образования».

В связи с перечисленным выше, под эгидой Ассоциации Производителей Клеев и Герметиков на базе с РТУ МИРЭА в рамках новых уровней высшего образования (базового и специализированного) и программ дополнительного образования, в 2024-2026 гг. инициируется запуск ряда образовательных продуктов. Разработка данных продуктов проходит в тесном сотрудничестве с работодателями и ориентирована на реальные запросы потребителей образовательных услуг.

Особое внимание в докладе будет уделено новой магистерской программе технологического типа с пилотным названием «Химическая технология изготовления и применения клеев и герметиков»,

проектирование которой осуществлялось с учетом результатов апробации и внедрения профессионального стандарта 26.033 «Специалист по производству герметиков и клеев». А также программам повышения квалификации объемом 36 и 72 часа, включающим не только теоретическую подготовку, но и практические занятия на базе учебно-научного центра «Эластомеры. Термопласты. Технологии» РТУ МИРЭА, оснащённого современным лабораторным и технологическим оборудованием для изготовления и испытаний клеев и герметиков.

Реализация перечисленных образовательных продуктов позволит не только сформировать необходимые фундаментальные и практико-ориентированные компетенции выпускников в рамках обучения по целевой программе магистратуры, но и получить точечные компетенции и консультационные услуги при участии в проблемно-ориентированных краткосрочных курсах повышения квалификации.

New Crackless Process for production of odorless cyanoacrylate adhesives

Vladimir Tchaplinski

Crackless Monomer Company (CMC), Barcelona, Spain

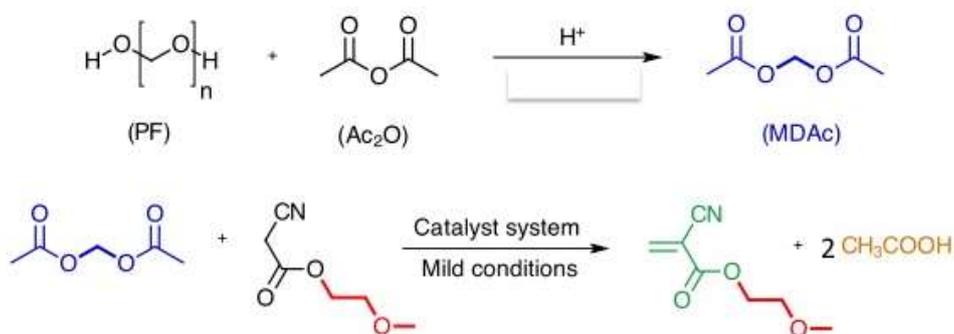
Cyanoacrylates is the generic name for a family of fast acting adhesives based on esters of 2-cyanoacrylic acid. Until recently, the only industrial scale process for production of these monomers was the well-known Knoevenagel reaction involving the polycondensation of a cyanoacetate with paraformaldehyde in a basic medium. Reaction conditions inevitably resulted in a pre-polymer, which must be subjected to a thermal depolymerisation under vacuum to obtain the monomer.

This is the reason why the 95% of the cyanoacrylates produced in the world consisted of the easily accessed volatile ethyl cyanoacrylate (ECA) monomer, which happened to be a potent lachrymator, whereas non-lachrymatory and odorless monomers such as 2-methoxyethyl (MECA) and 2-ethoxyethyl (EECA) with higher boiling points were less easily accessible in the standard process.

MECA was not readily commercially available and the material that could be found in the open market was of low quality likely because of the difficulties in its synthesis by standard processing, which resulted in <40% yield and produced a lot of nasty waste.

To address the lack of accessibility to a broad range of interesting cyanoacrylates including polyfunctional and/or hybrid molecules containing more than one polymerisable function in monomer in 2014 Afinitica developed a novel process (US9670145) which allowed conversion of cyanoacetate esters into cyanoacrylate monomers directly, under mild conditions and with high yields.

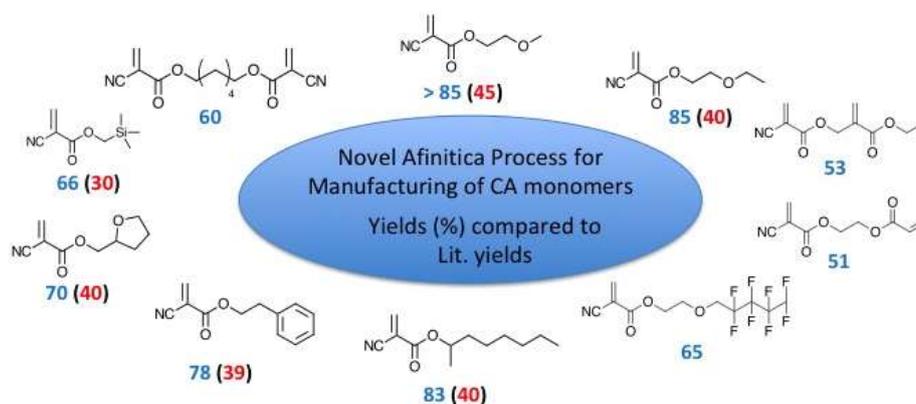
The suggested mechanism of this process represents a homogeneous catalytic cycle (scheme 1). In order to optimize and industrialize the new process, in 2021 Bostik (France) and Cartell (Taiwan) founded a joint venture company CMC, which already has become the biggest producer of MECA monomer in the world.



Scheme 1

More than 200 of batches have been already produced with cyanoacetate charges coming up to 1200 kg scale.

Additionally, Afinitica, now part of Bostik and of ARKEMA group keeps on applying this process to different cyanoacetates and can today have access to a number of cyanoacrylate monomers for strong and safe high performance adhesives with high yields, while producing little waste (scheme 2).

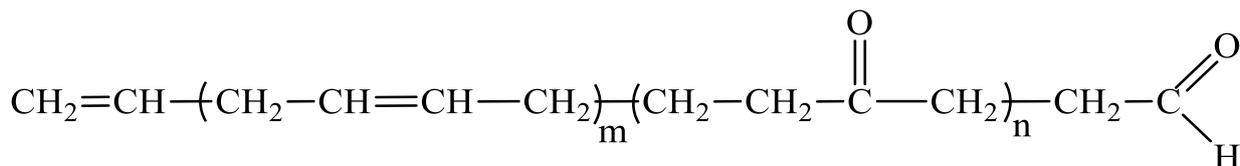


Scheme 2 - Yields in crackless process are in blue. For monomers accessible by Knoevenagel process such yields are in red.

Ненасыщенные поликетоны – олигомеры нового типа как основа полимерных материалов с уникальным комплексом свойств

*О. И. Сидоров*¹ (*soyuz@fcdt.ru*), *Н. Е. Евсеев*¹, *Д. А. Беляков*¹,
*К. А. Дубков*², *Д. В. Пешаков*³, *А. Н. Осавчук*¹
¹ФЦДТ «Союз», ²ИК СО РАН, ³РХТУ им. Д. И. Менделеева

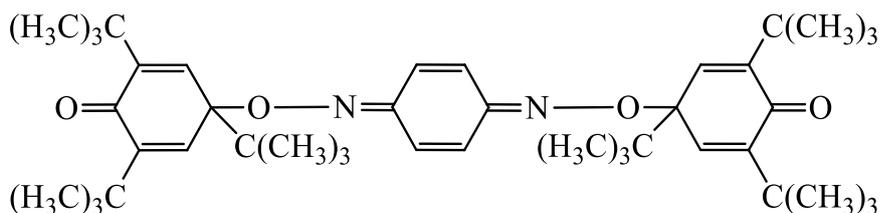
Ненасыщенные поликетоны (НПК)



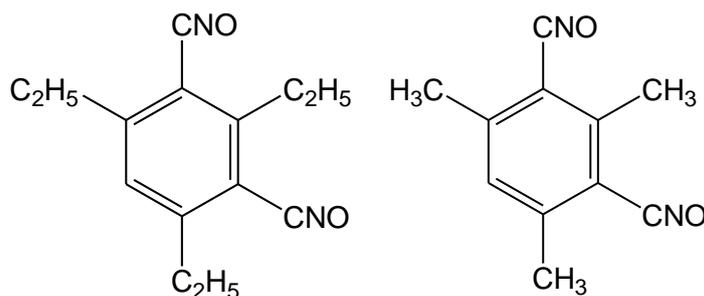
- олигомеры нового типа получают путем окисления непредельных каучуков закисью азота [1]. В результате исследований, проведенных методом дифференциальной сканирующей калориметрии, установлено, что НПК имеют температуру стеклования в диапазоне от минус 86°С до минус 71°С, которая зависит от содержания кислорода [2].

Методом интерференционной микрометрии показано, что НПК ограничено совместимы с неполярным пластификатором – трансформаторным маслом и совместимы с полярным пластификатором дибутилфталатом.

Отверждение НПК может осуществляться хиноловым эфиром (ЭХ-1):



и динитрилоксидами (ДНО) [3]:



Созданы морозостойкие крепящие составы на основе НПК, отверждаемых ЭХ-1, и эпоксидных олигомеров, отверждаемых ангидридным отвердителем.

Крепящие составы применены для скрепления высоконаполненных полимерных композиций на основе различных каучуков, пластифицированных трансформаторным маслом.

В крепящем составе для ускорения отверждения эпоксидных олигомеров изометилтетрагидрофталиевым ангидридом использована ионная жидкость.

Крепящие составы на основе НПК ограниченно набухают в трансформаторном масле до 9% при 70°C.

Полимерные материалы на основе НПК и ДНО имеют температуру стеклования минус 67°C. Для крепящих составов и полимерных материалов характерно повышение деформации при разрыве с понижением температуры. Крепящий состав на основе НПК с содержанием кислорода 6 % при температурах 50°C, 20°C и минус 50°C имеет деформацию при разрыве 30 %, 58,8 % и 88,5 %, соответственно.

Полимерные материалы на основе НПК, отверждаемых ДНО или ЭХ-1, обладают полупроводниковыми свойствами. Полимерные материалы на основе НПК и ДНО имеют удельное объёмное сопротивление $\sim 1,47 \times 10^8$ Ом·м. Полимерный материал на основе НПК и ЭХ-1 имеет удельное объёмное сопротивление $\sim 3,43 \times 10^8$ Ом·м, а введение в его состав ионной жидкости в количестве ~ 3 масс.% и 6 масс.% снижает удельное объёмное сопротивление до величины $1,36 \times 10^7$ Ом·м и $7,5 \times 10^5$ Ом·м соответственно.

Литература

1. Дубков К.А., Панов Г.И., Пармон В.Н. Оксид азота (I) как селективный окислитель в реакциях кетонизации двойных связей С=С органических соединений // Успехи химии – 2017 - Т. 86, № 6, С. 510-529.

2. Сидоров О. И., Евсеев Н. Е., Дубков К. А., Семиколенов С. В., Плешаков Д. В. Исследование свойств ненасыщенного поликетона с различным содержанием кислорода // Все материалы. Энциклопедический справочник – 2019 - №7, С. 38-42.

3. Сидоров О. И., Дубков К. А., Семиколенов С. В., Евсеев Н. Е., Беляков Д. А., Фурсова О. С., Пармон В. Н., Плешаков Д. В. Исследование свойств ненасыщенного поликетона как представителя нового типа реакционно-способных олигомеров для создания крепящего состава на его основе // Все материалы. Энциклопедический справочник - 2018, - № 1, С. 14-23.

**Фенолформальдегидная смола, модифицированная
алкилароматическими углеводородами легкой флегмы от
процесса каталитического крекинга**

*М. Д. Ибрагимова (minaver-ibrahimova@rambler.ru), Ф. А. Амиров,
С.Т. Байрамова, Т.А. Ибрагимова, Ф.М. Абдуллаева, З.Н. Пашаева
Институт нефтехимических процессов имени академика
Ю. Г. Мамедалиева Министерства науки и образования
Азербайджана*

Развитие в области химии высокомолекулярных соединений непосредственно связано как с привлечением новых источников сырья в процессы синтеза мономеров и полимерных материалов на их основе, так и с разработкой методов получения материалов нового состава с улучшенным комплексом эксплуатационных свойств путем модификации существующих олигомеров и полимеров и вовлечением в процесс доступных и недорогих сырьевых ресурсов.

В этом аспекте огромный практический интерес представляет модификация промышленно вырабатываемой фенолформальдегидной смолы с получением терморезистивных и термопластичных нефтеполимерных смол нового состава, обладающих новым комплексом свойств, с использованием в качестве сырья легкой флегмы от процесса каталитического крекинга, богатого набором ценных ароматических углеводородов, в частности производных бензола, нафталина и трициклических углеводородов, а также алкилпроизводных.

Интерес к фенолформальдегидным олигомерам обусловлен доступностью сырьевой базы, простотой методов их синтеза, возможностью модификации путем совместной поликонденсации фенола, формальдегида и модифицирующего компонента, разнообразием областей применения вырабатываемых на их основе материалов, в частности, в производстве присадок к маслам, лакокрасочных покрытий, поверхностно-активных веществ, в качестве связующего компонента в составе композиционных материалов различного назначения [1-3].

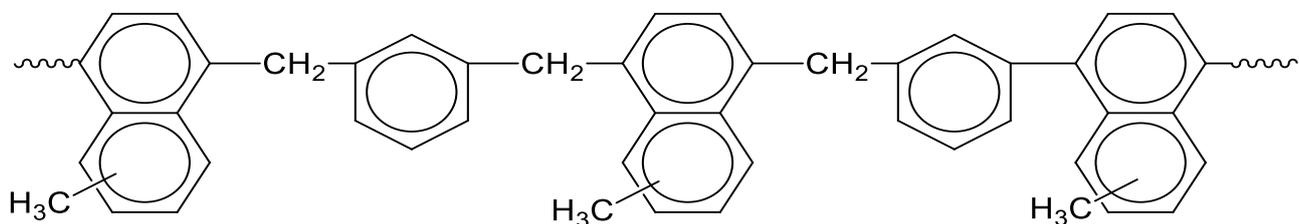
Возможность модификации фенолформальдегидных олигомеров является перспективным направлением получения конечных продуктов с определенным комплексом свойств – повышенной термостойкостью, ударной вязкостью, стойкостью к химическим и радиационным воздействиям. Осуществление процесса модификации фенолформальдегидного олигомера с вовлечением продуктов вторичной

переработки нефти - легкой флегмы каталитического крекинга позволяет синтезировать материалы, нашедшие применение в производстве слоистых пластиков, пресс-материалов, пенопластов, ионно-обменных смол [4].

Синтез термопластических фенолформальдегидных смол на основе нефтяных остатков осуществлялся трехстадийным способом. Однако, с учетом того, что реакционная способность некоторых ароматических углеводородов в условиях электрофильного замещения близка к реакционной способности фенола, то процесс поликонденсации фенола, формальдегида и нефтяного остатка можно осуществить и в одну стадию [5].

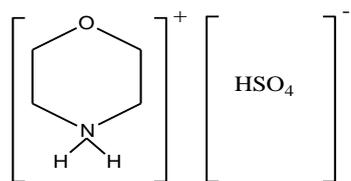
В зависимости от места добычи и условий переработки нефти состав используемой в качестве сырья легкой флегмы, в частности, содержание и реакционная способность ароматических углеводородов меняется и для каждого состава необходим подбор условий синтеза модифицированной нефтеполимерной смолы.

В Институте Нефтехимических Процессов имени академика Ю. Г. Мамедалиева разработан процесс получения модифицированной нефтеполимерной смолы с применением легкой флегмы с пределом кипения 195-345°C, содержащего 75-80% масс. ароматических углеводородов, одностадийным способом с использованием в качестве катализатора соляной кислоты и определены условия поликонденсации, обеспечивающие высокий выход (93,4%) целевого продукта (массовое соотношение фенол : ароматические углеводороды газовой фракции – 2:1, молярное соотношение фенол : формальдегид – 1 : 0,75, температура реакции - 98°C и концентрация катализатора – 2% масс.) [6].

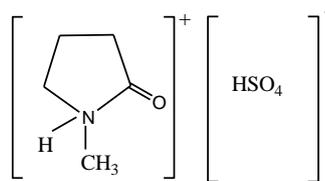


С учетом всевозрастающей экологической проблемы разработка новых эффективных, безотходных технологий является актуальной проблемой химической промышленности и процесс модификации фенолформальдегидной смолы осуществлялся проведением реакции поликонденсации с применением в качестве катализатора - ионных

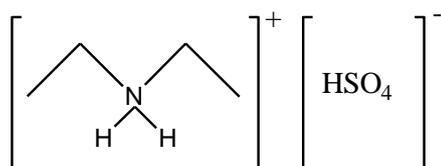
жидкостей, синтезированных на основе серной или фосфорной кислоты и различных аминов: [7, 8].



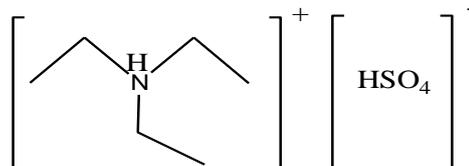
Морфолингидросульфат



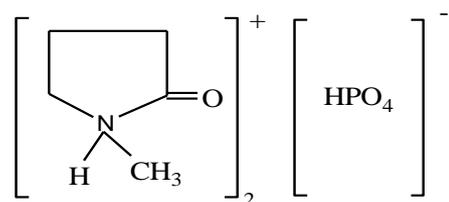
N-метилпирролидонгидросульфат



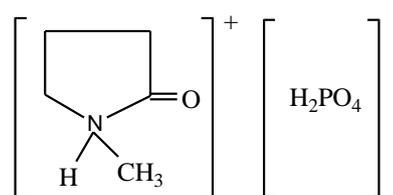
Диэтиламингидросульфат



Триэтиламингидросульфат



N-метилпирролидонгидроортофосфат



N-метилпирролидондигидроортофосфат

Повышенный интерес к ионным жидкостям, нашедших применение в качестве растворителя, реакционной среды, катализатора и т.д., связано с их экологической безопасностью и возможностью регенерации с повторным использованием.

Проведенным циклом исследований было выявлено, что применение ионно-жидкостных катализаторов обеспечивает возможность вовлечения высокой доли ароматических углеводородов в макроцепь модифицированной смолы с сохранением его реакционной способности [9].

Относительно высокий выход (91%) модифицированной фенол-формальдегидной смолы достигнут с участием N-метилпирролидонгидросульфата при количестве 2% масс. при массовом соотношении фенола к ароматическим углеводородам равном 2:1, мольном соотно-

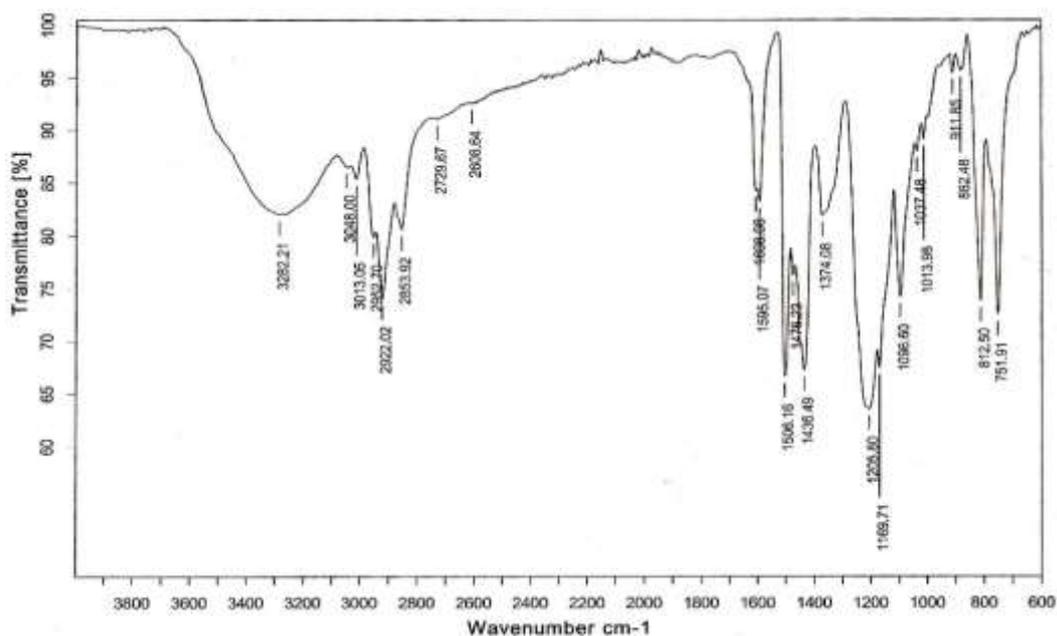
шении фенол:формальдегид - 1,0:0,8, температуре поликонденсации 98°C и продолжительности реакции 4 ч.

При указанных условиях с использованием в качестве ионно-жидкостного катализатора N-метилпирролидонгидросульфата выход составляет 97%, что значительно превышает выход смолы с участием морфолингидросульфата 89%.

Выход модифицированной нефтеполимерной смолы при осуществлении процесса с участием в качестве катализатора диэтиламингидросульфата и триэтиламингидросульфата составлял 64,0% и 74,6%, а с участием N-метилпирролидонгидрофосфата и дигидро-фосфата 71,4% и 76,3%, соответственно.

ИК-спектр образца модифицированной фенолформальдегидной смолы характеризовался наличием деформационных ($1360, 1444 \text{ см}^{-1}$) колебаний, относящихся к C-H связи группы CH_2 , деформационных ($691, 751, 815 \text{ см}^{-1}$) колебаний алкильного заместителя, а также валентных (3018 см^{-1}) и деформационных ($1504, 1597 \text{ см}^{-1}$) колебаний C-H связи бензольного кольца.

Валентные колебание в области 1042 см^{-1} и 1099 см^{-1} , а также в области 1171 см^{-1} и 1218 см^{-1} характеризуют наличие C-O связи метильного и фенольного фрагментов, а наличие в спектре валентных колебаний в области 3293 см^{-1} Н-О связи фенольной гидроксильной группы свидетельствуют о содержании в составе смолы фенольных фрагментов.



ИК- спектр модифицированного фенолформальдегидного олигомера

Полученные модифицированные фенолформальдегидные олигомеры были применены в качестве связующего в составе органо-минеральных композиций с использованием в качестве минерального наполнителя кварцевого песка, бентонита, галлоизита, вулканического песка и т.д. Указанные композиционные составы готовили тщательным перемешиванием компонентов до однородной массы с дальнейшим горячим прессованием в течение 45 минут при 180-200°C под давлением 180-240°C кг/см² (табл. 1).

Таблица 1. Состав композитов на основе модифицированной нефтеполимерной смолы

Компоненты	Состав образцов композита, % масс.									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Нефтеполимерная смола	23	23	10	23	23	33	23	33	28	67
Эпоксидная смола	5,0	5,0	-	6,7	5,0	-	10	-	5,0	-
Лапрол	5,0	5,0	23	3,3	5,0	-	-	-	-	-
Вулканический пепел	67	-	-	-	67	-	-	67	-	-
Бентонит	-	67	-	-	-	-	67	-	67	33
Кварцевый песок	-	-	-	67	-	-	-	-	-	-
Диатомит	-	-	-	67	-	67	-	-	-	-

Благодаря содержанию в составе нефтеполимерной смолы фенольных фрагментов в о- или п- положениях, они способны отверждаться вовлечением имеющихся функциональных групп термически и с участием отвердителя уротропина или полиэтиленполиамина.

Исследованием диэлектрических свойств полученных композитов установлена возможность их применения как изоляционного материала при низких (до 1000 В) напряжениях.

Физико-химические свойства отвержденных композиционных составов приведены в таблице 2.

Таблица 2. Физико-механические свойства композитов на основе модифицированной нефтеполимерной смолы

Образец композита	Степень отверждения, % масс.	Прочность при изгибе, МПа	Прочность при сжатии, МПа	Водопоглощение, 150 ч., %
№ 1	96,7	20,9	36,0	0,9
№ 2	96,0	22,0	42,0	0,2
№ 3	94,48	24,4	40,0	0,6
№ 4	97,2	23,3	38,0	0,9
№ 5	96,8	26,0	40,0	0,8
№ 6	97,8	21,5	35,0	0,2
№ 7	98,2	24,7	34,0	-
№ 8	97,9	23,2	38,0	0,5
№ 9	98,6	20,9	37,2	0,25
№ 10	98,2	21,0	38,2	0,6
Фенолформальдегидная смола	99,8	5,0-10,0	-	1,1

Как видно, композиционные составы на основе модифицированной нефтеполимерной смолы характеризуются относительно высокими прочностными свойствами и водостойкостью по сравнению с фенолформальдегидной смолой. В частности, прочность при изгибе модифицированной смолы составляет 21,0-26,0 МПа против прочности 5-10 МПа для композиций на основе фенолформальдегидной смолы и, в отличие от последних, они обладают прочностью при сжатии 34,0 – 42,0 МПа.

Проведенным циклом исследований показана возможность получения композиционных составов, применяемых в качестве связующего, с использованием эпоксидной смолы ЭД-20 при массовом соотношении компонентов 10-90:90-10. Установлено, что при равном массовом соотношении компонентов при 160°С в течение 1 ч степень сшивки составляет 86,49% и в течение 5 ч достигает 97,48%. С участием в качестве сшивающего компонента уротропина в количестве 10% масс. при 100°С в течение 1 часа степень сшивки составляет 98,8%, а с участием ПЕПА при 90°С, в течение 30 минут 96,4%.

Установлено, что композиционные составы, полученные на основе модифицированной фенолформальдегидной и эпоксидной смол с добавлением в качестве наполнителя мраморной муки в количестве 5% масс. и отвержденные с участием ПЕПА характеризуются проч-

ностью на разрыв 6,9 – 7,9 МПа, а композиции на основе древесной муки и отвержденные с участием уротропина 10,7 МПа.

Оксипропилированные и малеинизированные производные модифицированных фенолформальдегидных смол, содержащие в макроцепи простые и сложноэфирные группы отличались достаточно высокими пленкообразующими свойствами: прочность покрытия при ударе - 50 см (ГОСТ 4763-73), эластичность - 1 мм (ГОСТ 6806-73) и адгезия - 1 балл (ГОСТ 15140-78).

Таким образом, на основе проведенных исследований показана возможность синтеза и применения фенолформальдегидной смолы, модифицированной алкилароматическими углеводородами, содержащимися в составе легкой флегмы каталитического крекинга в качестве связующего в составе органо-минеральных композиций и пленкообразующих составов, отличающихся достаточно высокими прочностными и диэлектрическими свойствами.

Литература

1. Жаббаров Т.А. Современные методы модификации фенолформальдегидных олигомеров // *Universium химия и биология: электронный научный журнал* 2021.6(84), URL:<https://117 Universium.com/ru/nature/archive/item/11718>. *Universum: Химия и биология* -2021, 6(84).
2. Amiraslanova M.N., Aliyeva A.P., Akhmedbekova S.F. et al. Using IR-Spektroskopy to study structures of benzylamine phenolphormaldehyde oligomers // *J. Struct. Chem.* -2019 -V 60, №7, P. 1037-1042.
3. Cardona F., Kin-Tak A.L., Fedngo J. Novel phenolic resins with improved mechanical and toughness properties // *J. Appl. Polym. Sci.* -2012 -V.123(4), P.2131-2139.
4. Баярстанова Ж. Ж., Ерденова Ш. Е. Тяжелые нефтяные остатки и полимеры на их основе, Алма-Ата, Наука, 1984, 225 с.
5. Мощинская Н.К. Полимеры на основе ароматических углеводов. Киев: Техника, 1970. 256 с.
6. Ибрагимова М. Д., Азизов А. Г., Азмамедов Н. Г. и др. Синтез феноформалитов на основе легкого газойля каталитического крекинга // *Azerbaijan chemical journal* - 2005 - № 1, С. 29-32.
7. Ибрагимова М. Д., Амиров Ф. А., Байрамова С. Т. и др. Применение ионно-жидкостного катализатора - морфолингидросульфата при синтезе фенолформалитов на основе легкого газойля каталитического крекинга // *Лакокрасочные матер. и их применение* - 2019 - №3, С. 98-99.
8. Ибрагимова М. Д., Нагиев В. М., Пашаева З. Н. и др. Синтез ионных жидкостей на основе муравьиной и уксусной кислот и физико-химические методы их исследования // *Journal of Qafqaz University, Chemistry and Biology, Baku* -2016 -№ 1-2, С. 101-107.

9. Ибрагимова М. Д., Амиров Ф. А., Байрамова С. Т. и др. Ионные жидкости в качестве катализатора в процессе синтеза фенолформальдегидной смолы модифицированной ароматическими углеводородами легкого газойля каталитического крекинга // Journal of baku engineering university-chemistry and biology -2022 -V. 6 -N 1, P. 41-46.

Разработки в области анаэробных адгезивов и герметиков. Влияние мономерной основы на свойства анаэробных адгезивов (обзор)

*Д. А. Аронович (aronovich@nicp.ru)
НИИ полимеров*

Анаэробные адгезивы (АА) относятся к конструкционным клеящим материалам и с успехом применяются в различных отраслях промышленности. Они представляют собой однокомпонентные композиции, длительно хранящиеся в присутствии кислорода воздуха и быстро отверждающиеся в зазорах между металлическими поверхностями. Применение АА позволяет одновременно обеспечить соединение и герметизацию, повысить вибро-, ударопрочность и долговечность крепежных деталей, защитить от коррозии в местах применения, исключить механические стопорящие элементы, упростить конструкции и технологический процесс сборки, повысить надежность конструкций, их эксплуатационный ресурс, снизить требования к предварительной механической обработке деталей и обеспечить высокий экономический эффект.

В этом году исполняется 70 лет со времени опубликования в США первого патента по АА [1], но интерес к ним и до настоящего времени не угасает. Мировой рынок АА в 2021 году достиг 546,8 млн. долларов США. Прогнозируется, что к 2032 он достигнет более 1 млрд. долларов с ежегодным приростом потребления около 5,8% [2].

В России направление по созданию АА начало развиваться в конце 1960-х годов и было вначале связано со становлением АвтоВАЗа, а позднее и с другими машиностроительными отраслями. Разработка проводилась в трех исследовательских институтах – в НИИ полимеров, ВИАМе и ИХФ АН. Научным руководителем проблемы был профессор Альфред Анисимович Берлин. Кроме того, к этой работе были привлечены многочисленные отраслевые институты и КБ.

В НИИ полимеров разработками руководили профессор Синеоков А. П., к. х. н. Сумин И. Г., к. х. н. Трофимов Н. Н. [3].

Разработанные к настоящему времени разнообразные АА являются многокомпонентными составами и обладают широким спектром характеристик. При этом, все они, как правило, содержат следующие основные компоненты: мономеры и олигомеры (мет)акрилового ряда – основа АА; инициаторы полимеризации, вызывающие радикальную полимеризацию (мет)акрилатов; ускорители отверждения; стабилизаторы, различные модифицирующие компоненты.

В качестве основы АА применяют олигоэфиракрилаты, олигоуретанакрилаты, эпоксиакрилаты, олигокарбонатакрилаты, олигосилоксанакрилаты, олигокарборанакрилаты и др. Выбор полифункциональных (мет)акрилатов обусловлен тем, что их полимеризация протекает с резким увеличением вязкости (гель-эффект) при малых глубинах превращения ($\Gamma < 0,5\%$). Образующийся полимер обуславливает снижение диффузии в клеевой слой кислорода воздуха и последующее исключение его ингибирующего влияния, препятствуя гибели растущих макрорадикалов, приводящей к возрастанию их концентрации в реакционной смеси, и, таким образом, приводит к повышению общей скорости полимеризации.

Изменением природы полимеризационно-активных соединений, введением электроотрицательных атомов с неподеленными электронными парами, регулируя наличие и число сложноэфирных, уретановых, амидных, аминных, гидроксильных и других функциональных групп можно влиять на адгезионные и когезионные характеристики склеивающих слоев, их эластичность, ударопрочность, термо- и химстойкость, способность к отверждению на замасленных поверхностях и другие свойства.

В докладе приведены примеры влияния мономер-олигомерной основы на такие свойства АА, как адгезионная прочность, термическая стабильность, химическая стойкость, чувствительность к малоактивным и замасленным поверхностям и др.

Широкая синтетическая база позволяет синтезировать разнообразные (мет)акриловые олигомеры и на их основе получать АА с необходимыми функциональными свойствами.

Последние достижения в области АА, включая методы их модификации, описаны в обзорных статьях [4-9]. Свойства новых АА, разработанных в НИИ полимеров в последние годы, приведены в статье [10].

Литература

1. R. E. Burnett, B.W. Nordlander, Oxygenated polymerizable acrylic acid type esters and methods of preparing and polymerizing the same, US Patent 2628178A, assigned to General Electric Co. (1953)
2. Anaerobic Adhesives Market <https://www.factmr.com/report/anaerobic-adhesives-market>
3. Синеоков А.П. Краткая история разработки анаэробных материалов в НИИ полимеров // Клеи, герметики, технологии – 2006 - № 1, С. 9-12.
4. Klemarczyk P., Guthrie J. Advances in anaerobic and cyanoacrylate adhesives // Ch.5, in «Advances in structural adhesive bonding». Dillard D.A. (Ed.) -2010. P. 96-131. Elsevier
5. Birkett D. Condron D. Anaerobic adhesive // Ch.13. in «Handbook of adhesive technology», Pizzi A., Mittal K.L. (Ed) -2018. P.367-384. The Third Ed. Taylor and Francis Group, LLC. N.J.
6. Аронович Д.А. Модификация свойств анаэробных адгезивов. Обзор современных достижений // Пластические массы -2019 -№ 7-8, С. 9-15.
7. Aronovich D.A. Achievements in the field of increasing the thermal properties of anaerobic adhesives. An overview // Polym. Sci. Ser. D -2020 -V 13-№ 4, P. 414-418.
8. Aronovich D.A. Achievements in the field of initiating systems of curing of anaerobic adhesives // Polym. Sci., Ser. D. -2021 -V. 14(2), P. 143-155.
9. Aronovich D.A. Achievements in Improving Thermal Properties of Anaerobic Adhesives. Review // Polym. Sci., Ser. D. Polym. Sci. Ser. D – 2021 – V.14. -№1, P. 52-68.
10. Синеокова О. А., Устюжанцева Н. А., Варакина В. А. и др. Реакционноспособные клеевые и герметизирующие композиции производства АО «НИИ полимеров» и новые разработки // Крепеж, клеи, инструмент -2023 - № 2, С. 6-11.

Фиксация соединений «вал-подшипник» шпиндельных узлов металлообрабатывающего оборудования с применением полимерной анаэробной нанокompозиции

*А. С. Кононенко, Т. А. Кильдеев (kildeevt@mail.ru)
МГТУ им. Н. Э. Баумана*

Шпиндель – важная часть станка, которая, с увеличением срока службы нуждается в регулярном техническом обслуживании по причине износа посадочных поверхностей подшипниковых узлов, возникающего, в том числе, по причине фреттинг-коррозии [1–3]. Окисленные фреттинг-частицы действуют как абразив, ускоряя процесс изнашивания соединения. Кольца подшипников неравномерно

прилегают к изношенным посадочным поверхностям шпинделя, что неблагоприятно влияет на распределение нагрузки в подшипниках и приводит к их преждевременному выходу из строя. Данная техническая проблема приводит, в свою очередь, к увеличению последующих финансовых затрат на ремонт, стоимость которого может достигать 10 % от стоимости станка [4–5].

Решением описанной проблемы является применение технологии фиксации соединения «вал–подшипник» при помощи полимерных нанокомпозиций, что позволяет предотвратить фреттинг-износ посадочных поверхностей шпиндельного вала и, как следствие, обеспечить повышение долговечности соединения. Применение технологии оптимально как при изготовлении нового узла с целью профилактики развития фреттинг-износа, так и при ремонте изношенного шпинделя. Технология является универсальной, её применение возможно силами обученного слесаря механосборочных работ и не требует дорогостоящего оборудования.

Суть предлагаемой технологии заключается в создании полимерной прослойки на основе нанонаполненного анаэробного герметика между посадочными поверхностями вала и внутренними кольцами подшипников. Модификация полимерных составов наноразмерными частицами оксидов металлов позволяет повысить их модуль упругости, ускорить процесс полимеризации и обеспечить более высокую жесткость соединения в сравнении с исходным составом. Важно отметить, что полимеризация анаэробного состава происходит непосредственно после сборки соединения [6–8].

С учётом того, что подшипниковые узлы периодически подвергаются техническому обслуживанию, в рамках которого производят демонтаж подшипников, рекомендуется применять низкопрочные составы-фиксаторы, например Унигерм-7. Разборку таких соединений можно производить без нагрева или при минимальном кратковременном нагреве до 200 °С [9].

В соединении «вал-полимер-подшипник» критически важным параметром является жесткость полимерной прослойки, которая зависит от её толщины и модуля упругости [10].

В работе [11] предложена формула (1), позволяющая построить график смещений в соединении «вал-полимер-подшипник» в зависимости от геометрических характеристик подшипника, модуля упругости и толщины полимерной прослойки:

$$\Delta_{\pi} = \Delta_0 + \frac{P_0}{8EJ} \sqrt[4]{\left(\frac{4EJ(1+\mu_{\pi})(1-2\mu_{\pi})h_{\pi}}{b(1-\mu_{\pi})E_{\pi}}\right)^3}, \quad (1)$$

где Δ_0 – радиальное смещение оси вала относительно центра посадочного отверстия корпуса известно и равно табличному значению, установленному производителем подшипника;

P_0 – нагруженность центрального тела качения, Н;

E – модуль упругости материала подшипника, Н/мм²;

J – момент инерции поперечного сечения внутреннего кольца подшипника, мм⁴;

b – ширина внутреннего кольца подшипника, мм;

μ_{π} – осредненный коэффициент Пуассона материала полимерного покрытия;

E_{π} – осредненный модуль упругости материала полимерного покрытия, Н/мм²;

h_{π} – сжимаемая толщина, мм.

Предложенная зависимость показывает, что деформация полимерной прослойки пропорциональна её модулю упругости в отрицательной степени -0,75. Таким образом, повышение модуля упругости полимерных составов – это наиболее эффективный способ обеспечения жесткости соединения «вал–полимер–подшипник». Стоит отметить, что введение в состав исходного полимера наноразмерных частиц приводит к повышению его модуля упругости.

Для проверки адекватности математической модели, описанной формулой (1), разработан натурный стенд (рис. 1), представляющий собой специальное приспособление, устанавливаемое на рабочем столе координатно-измерительной машины с ЧПУ CRYSTA-APEX S574.

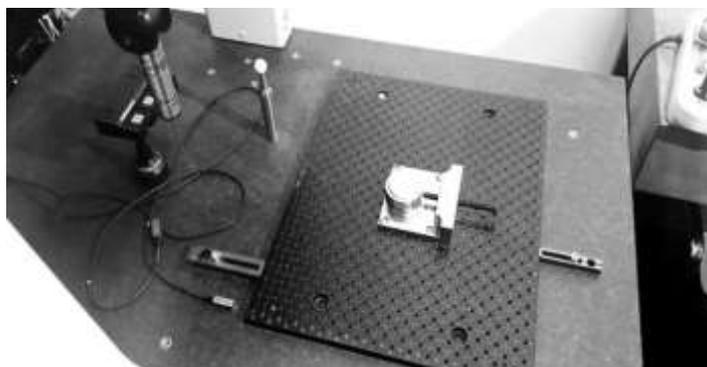


Рисунок 1 – Общий вид рабочей зоны со стендом для проведения исследований жесткости соединения

Методика исследований заключается в оценке смещений окружности, построенной по среднему диаметру наружного стального кольца, зафиксированного на валу с зазором, который заполнен анаэробной полимерной прослойкой.

Приспособление представляет собой плиту, на которой расположена бобышка диаметром 43 мм и высотой 15 мм, выполняющая роль вала, на которой зафиксировано с зазором на радиус 0,1 мм стальное кольцо высотой 15 мм, толщиной 3,5 мм, с наружным диаметром 50 мм. В уступе монолитной плиты закреплен болт с резьбой М12, который при завинчивании упирается в кольцо, создавая радиальную нагрузку.

В ходе эксперимента были определены смещения втулки под действием радиальной нагрузки 45 кН для составов Унигерм-7, Loctite-601 и нанокompозиций на их основе с диоксидом кремния AEROSIL-380. Известны модули упругости составов и толщины полимерных прослоек для каждого образца. По результатам эксперимента был построен график зависимости значения радиального смещения прослойки Δ от модуля упругости состава E_p при одинаковой радиальной нагрузке 45 кН (рис. 2).

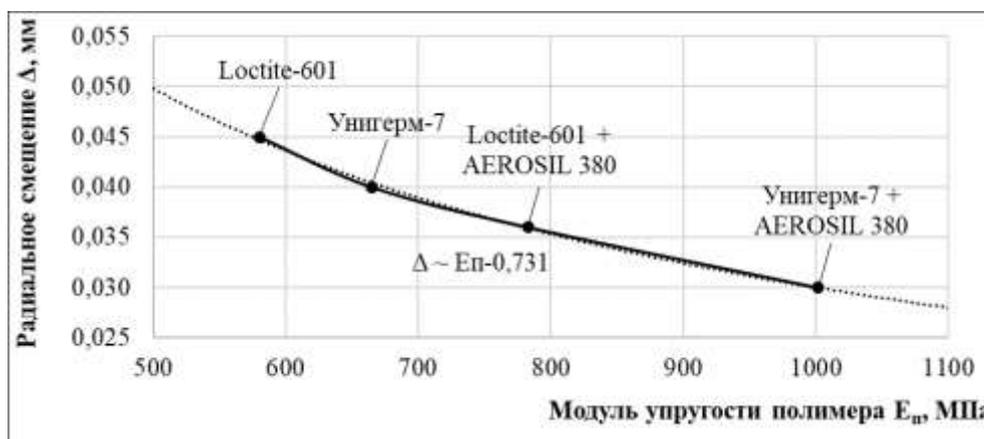


Рисунок 2 – Зависимость значения радиального смещения прослойки Δ от модуля упругости состава E_p при одинаковой радиальной нагрузке 45 кН и толщине прослойки 0,1 мм

Построение линии тренда показало, что радиальное смещение полимерной прослойки Δ пропорционально модулю упругости состава E_p в степени -0,731, что соответствует с погрешностью 2,7% расчётному значению -0,75, показанному в предлагаемой математической модели, описанной формулой.

Таким образом, в работе описана суть технологии повышения долговечности посадочных поверхностей шпиндельных валов и при-

ведена экспериментально подтвержденная методика расчёта рекомендуемой толщины защитной полимерной прослойки. В зависимости от требований к жесткости соединения, возможно применение полимерных нанокompозиций для фиксации изношенного соединения «вал–подшипник» как в качестве самостоятельной технологии ремонта, так и в комбинации с восстановлением посадочной поверхности вала путём применения дополнительной ремонтной детали.

Литература

1. Шестернинов А. В. Конструирование шпиндельных узлов металло-режущих станков: учебное пособие. Ульяновск: УлГТУ -2006. 96 с.
2. Кононенко А. С., Кильдеев Т. А., Соловьева А. А. Особенности восстановления шпиндельных валов металлорежущих станков полимерными материалами и нанокompозициями на их основе // Ремонт. Восстановление. Модернизация. - 2018 - № 10, С. 3-8.
3. Ефанов С. А. Обеспечение параметрической надежности ремонтно-технологического оборудования восстановлением шпиндельных узлов полимерными композиционными материалами: дис. канд. техн. наук. Саранск. - 2015. 131 с.
4. Кононенко А. С., Кильдеев Т. А., Сажаев А. А. Восстановление посадочных поверхностей шпинделя станка DMG MORI CTX 510 ECOLINE полимерными нанокompозициями // Фундаментальные и прикладные проблемы техники и технологии -2018. -Т.1 -№ 4 (330), С. 140–146.
5. Михальченков А. М., Феськов С. А., Осипов А. А., Кононенко А. С. Влияние эпоксидно-песчаных покрытий различных составов на процесс изнашивания, специфику износа и ресурс плужных лемехов // Клеи, герметики, технологии -2020 -№ 1, С. 45-48.
6. Кононенко А. С. Технологические процессы реновации машин и оборудования полимерными материалами: учебно-методич. пособие. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана -2022. 45 с.
7. Li R.I., Psarev D.N., Kiba M.R. Promising nanocomposite based on elastomer F-40 for repairing base members of machines // Polym. Sci. Ser. D. Glues and Sealing Materials -2019 -V. 12 -N.2, P. 128-132.
8. Кононенко А. С., Кильдеев Т. А., Михальченков А. М. Влияние тонкого промежуточного слоя из полимерной нанокompозиции в соединении шпиндель-подшипник на жесткость и долговечность шпиндельных узлов металлорежущих станков // Клеи, герметики, технологии -2021 -№ 4, С. 34-42.
9. Kononenko A.S., Solovyeva A.A., Komogortsev V.F. Theoretical determination of the minimum thickness of a polymer layer providing ensured protection of a shaft–bearing joint from fretting corrosion // Polym. Sci. Ser. D - 2020 -V.13 -№ 1, P. 45-49.

10. Горб А. М. Совершенствование аналитических методов расчёта конструкций промышленных полов из цементобетона, расположенных на упругом грунтовом основании в случае использования модели местных упругих деформаций: дис. канд. техн. наук. М. -2009. 140 с.

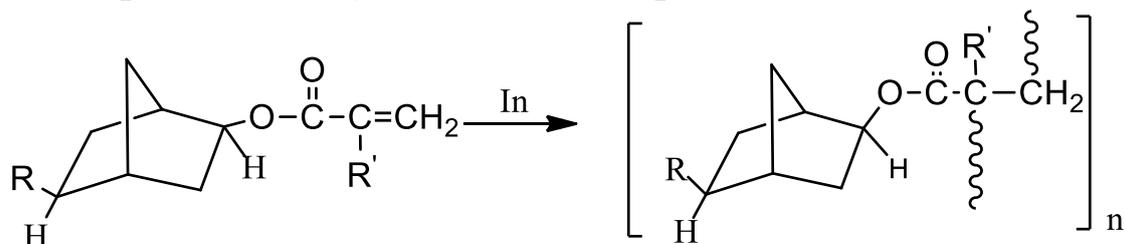
11. Кононенко А. С., Кильдеев Т. А. Теоретическое и экспериментальное исследование жесткости шпindelных узлов с промежуточным полимерным слоем в опорах металлообрабатывающих станков // Клеи, герметики, технологии – 2023 – № 5, С. 39-47.

Гомо- и сополимеризация функциональнoзамещенных норборниловых эфиров

М. Д. Ибрагимова (minaver-ibrahimova@rambler.ru), **В. С. Кадырлы,**
Э. Г. Махмудова, Р. А. Расулова, Х. М. Мамедова
Институт нефтехимических процессов имени академика
Ю. Г. Мамедалиева Министерства науки и образования
Азербайджана

Введение в структуру норборненового мономера различных реакционноспособных фрагментов позволяет получать новые полимерные материалы, свойства которых определяются природой вводимых заместителей и полимераналогичных превращений. Из литературных данных известно, что нанокomпозитные материалы, изготовленные на основе сополимеров, содержащих норборненовый фрагмент, применяются в различных областях промышленности, в частности, как материалы оптоэлектронных устройств, а также в качестве покрытий видеодисков высокой плотности, прецизионных линз, оптических пленок, плоских световодов для жидкокристаллических экранов и др. [1, 2].

Учитывая вышесказанное, нами осуществлен синтез различных функциональнoзамещенных (ацетокси-, алкокси-, карбоксил-) норборнил(мет)акрилатов и изучена их полимеризация:



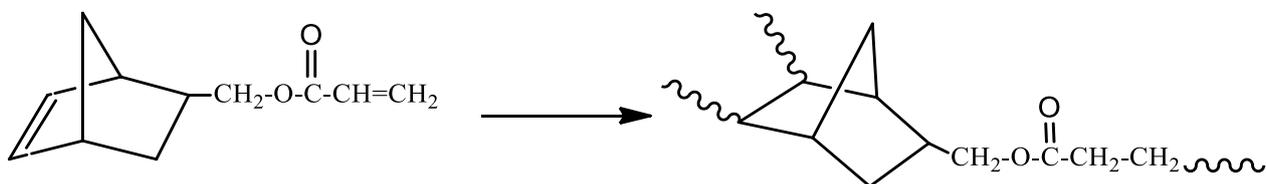
R = -COOH, -COOCH₃; -COOC₂H₅; -CH₂COOCH₃; R' = H, CH₃

n=40-45

Полимеризацию синтезированных мономеров осуществляли в массе, а также в растворе в присутствии различных радикальных инициаторов. Наибольшую эффективность проявил инициатор - ди-трет-бутилпероксид, при использовании которого в количестве 0,1% масс., при температуре 140°C и продолжительности реакции 3 ч выход полимеров составил 98,7-99,8%. В аналогичных условиях в 40%-ном растворе метилэтилкетона максимальный выход полимеров достигает 80%.

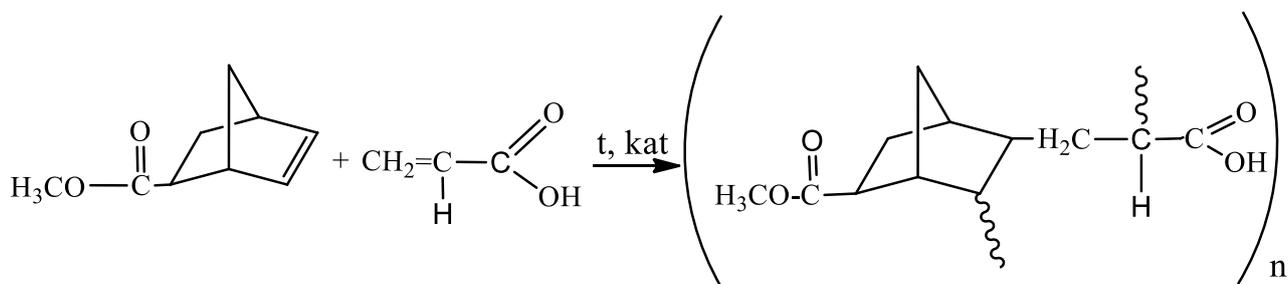
Синтезированный полиэтоксикарбонилнорборнилакрилат, характеризующийся молекулярной массой 10000-12000, отличался достаточно высокими пленкообразующими свойствами: временем высыхания 12-13 ч при комнатной температуре, адгезией 1 балл (ГОСТ 15140-78), эластичность – 1-2 мм мм (ГОСТ 6806-73), прочность покрытия при ударе - 40 см (ГОСТ 4763-73) и твердостью 0,8 (ГОСТ 5233-2021) и имеет перспективность применения в качестве пленок.

При радикальной полимеризации норборненметилакрилата с участием в качестве инициатора азо-бис-изобутиронитрила (ДИНИЗ) в количестве 0,1% масс. в среде толуола при температуре 80°C выход полимера составил 62%, а с участием 0,2% масс. трет-бутилпероксида при 130°C выход достигает 90%.



В случае осуществления процесса полимеризации в ионно-жидкостной среде - N-метилпирролидон формиате выход полинорборнилметилакрилата составил 68% масс., а с участием металлоорганических каталитических систем, в частности, бис[N-(2-метилпиперидил-4-метил)фенолят]циркониий дихлорида в количестве 0,1% масс. и 0,3% масс. сокатализатора - Et₃Al в среде n-ксилола при температуре 20-25°C была достигнута возможность получения полимера с выходом более 90%.

В проводимых исследованиях изучена также реакция сополимеризации 5-метоксикарбонилнорборнена с акриловой кислотой в присутствии бензоилпероксида в среде бензола.



Установлено, что сополимеризация в исследуемых условиях протекает с участием кратных связей обоих сомономеров с получением растворимого сополимера с температурой плавления $>240^{\circ}\text{C}$. Синтезированный сополимер характеризуется электропроводимостью $R=5 \times 10^8$ Ом, $\rho=2 \times 10^8$ Ом·м и удельным сопротивлением $\sigma=5 \times 10^{-9}$ См/м.

Литература

1. В. И. Быков, К. Л. Маковецкий, Т. А. Бутенко и др. Соплимер норборнена с акрилатом, способ его получения и способ получения нанокompозита на его основе RU 2456304, (опубл. 2012 г.)
2. Ihara E., Ishii S., Yokoyama K. et al. Synthesis of polymers with a norbornane backbone by radical copolymerization of alkyl 2-norbornene-2-carboxylates for photoresist applications // Polym. J. -2013 -V. 45 -№ 6, P. 606–613.

Новые тенденции развития контролируемого синтеза функциональных полимеров в условиях радикального инициирования

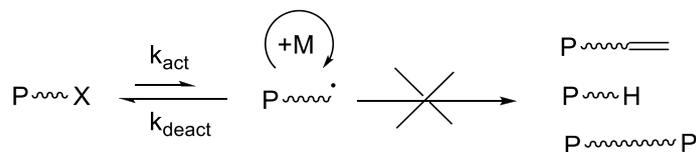
Д. Ф. Гришин (grishin@ichem.unn.ru)

Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского

Контролируемая радикальная полимеризация (КРП) или полимеризации в режиме «живых» цепей (Controlled / Living Radical Polymerization) на протяжении последних десятилетий является одним из наиболее актуальных, перспективных и энергично развиваемых направлений синтетической химии полимеров [1-4].

Ключевой особенностью этой методологии служит равновесие между растущей («живущей») радикальной цепью и её спящей

разновидностью, что позволяет значительно уменьшить вклад необратимого обрыва цепи, протекающего в результате рекомбинации растущих макрорадикалов:



Как следствие, появляется возможность контроля над молекулярными массами, полидисперсностью и функциональностью полимеров, а также открываются широкие возможности в плане синтеза сложных макромолекулярных структур широкого спектра применения в условиях радикального инициирования.

Фактически, указанное направление органично сочетает основные достоинства и преимущества свободно радикальной полимеризации, с одной стороны, и живой анионной полимеризации, с другой.

Сравнительный анализ методов проведения КРП свидетельствует о том, что полимеризация с переносом атома (Atom Transfer Radical Polymerization – ATRP) является наиболее эффективным подходом в плане направленного синтеза функциональных гомо- и сополимеров, включая низкомолекулярные полимеры и олигомеры, которые могут использоваться в составе акрилатных композиций, клеев и герметиков [2, 3]. Использование металлокомплексных соединений и активаторов позволяет проводить КРП с высокими скоростями, сравнимыми с аналогичными параметрами классической радикальной полимеризации, при сохранении низкой полидисперсности, а также дает возможность синтезировать блок-сополимеры и мульти-блок-сополимеры на основе широкого круга мономеров.

В последние годы особое внимание уделяется разработке методов полимеризации с переносом атома с использованием органических катализаторов, не содержащих атомы металла в своем составе (Metal Free ATRP). При этом значительный интерес исследователей вызывает разработка эффективных методов проведения КРП в условиях ультрафиолетового излучения ближнего диапазона и видимого света, в том числе выдаваемого промышленно выпускаемыми светодиодами. Использование светового потока определенных длин волн может обеспечить возможность проведения контролируемого синтеза макромолекул при достаточно низких температурах, включая комнатную, что благоприятно отражается на

полидисперсности и микроструктуре полимерных образцов, а также весьма перспективно в плане возможности промышленного масштабирования такого рода процессов [1, 4].

Проанализированы перспективы использования современных технологий КРП для синтеза функциональных гомо- и сополимеров, включая олигомеры, а также высокотехнологичных материалов на их основе в промышленных условиях и приведены конкретные примеры практического применения данной методологии [3, 4].

Литература

1. Гришин Д. Ф. Методы контролируемой радикальной полимеризации в синтезе функциональных полимеров и макромолекулярных структур // Изв. Акад. наук. Сер. хим. -2023 -Т.72 -№ 6, С. 1285-1298.

2. Dworakowska S., Lorandi F., Gorczyński F., Matyjaszewski K. Towards Green Atom Transfer Radical Polymerization: Current Status and Future Challenge // Adv. Sci. -2022 -V. 9. N. 2106076.

3. Lorandi F., Fantin M., Matyjaszewski K. Atom Transfer Radical Polymerization: A Mechanistic Perspective // J. Am. Chem. Soc. -2022 -V. 144 -№ 34, P. 15413–15430.

4. Гришин Д. Ф., Гришин И. Д. Современные тенденции контролируемого синтеза функциональных полимеров: фундаментальные аспекты и практическое применение // Успехи химии -2021 -Т. 90 -№ 2, С. 231-264.

Автор выражает признательность Российскому научному фонду за финансовую поддержку исследований (проект № 23-23-00130).

Нанокпозиционные праймеры для функциональных полимерных покрытий

**Э. Т. Крутько¹, А. С. Антонов² (antonov_as@grsu.by), В. А. Струк²,
П. В. Клочко², Д. В. Нахват²**

¹*Белорусский государственный технологический университет,*

²*Гродненский государственный университет имени Янки Купалы*

Слоистые металлополимерные изделия, содержащие полимерный наружный слой и металлическую подложку, находят широкое применение в практике производства металлополимерных изделий широкого функционального назначения. В процессе изготовления металлополимерных изделий одним из важнейших вопросов является обеспечение необходимого уровня адгезионных характеристик между полимерным слоем и металлической подложкой [1].

Для увеличения прочности адгезионной связи между полимерным слоем и субстратом используют различные технологии и методы подготовки, к числу наиболее перспективных из которых относится нанесение специальных промежуточных слоев (праймеров) для обеспечения необходимых параметров деформационно-прочностных характеристик на границе раздела «полимерный слой – субстрат». Повышение прочности адгезионного взаимодействия на границе раздела «полимерное покрытие – субстрат» происходит за счет взаимодействия праймера с полимерным слоем с образованием различных связей – физических, физико-химических и химических [1].

Например, для покрытий из полиолефинов широко применяют прививку к поверхностному слою 1–5 масс. % ненасыщенной органической кислоты или ее ангидрида [2]. Эта технология предназначена для получения соединений полимерных покрытий со стеклянными изделиями.

Для повышения прочности адгезионного соединения покрытия из полипропилена с металлическими элементами и минеральными волокнами полипропилен нагревают в расплаве с, по меньшей мере, одной алициклической карбоновой кислотой, содержащей в структуре двойную связь, или ее ангидрида в присутствии агента образования свободных радикалов [3].

Повышение адгезионных характеристик покрытий из полиолефинов к металлическим субстратам обеспечивают путем прививки макромолекул полиолефинов с макромолекулами ненасыщенных дикарбоновых кислот [4].

Разработан способ повышения адгезионной прочности полиолефиновых покрытий к металлическим субстратам, заключающийся в прививке к макромолекулам полиолефина итаконовой кислоты [5].

К числу наиболее распространённых покрытий на металлических субстратах относят полиамидные, которые обладают комплексом повышенных параметров деформационно-прочностных и триботехнических характеристик. Для повышения прочности адгезионных соединений полиамидных покрытий к металлическим подложкам используют различные адгезионные слои: фосфатные, оксидные и др. [1].

Однако, данные соединения имеют ограниченное применение вследствие проявления эффекта преимущественно благодаря формированию специфической структуры поверхностного слоя и увеличению адгезионного эффекта вследствие механической составляющей.

Цель настоящего исследования заключалась в разработке состава праймера для формирования функциональных покрытий на основе полиамидов, обеспечивающего эффект увеличения адгезионной прочности в соединениях с металлическим субстратом.

Для формирования покрытий был выбран полиамид 6 производства филиала «Завод Химволокно» ОАО «Гродно Азот». Покрытия наносили методом псевдооживленного слоя из дисперсной фракции полиамида, полученной криогенным диспергированием гранул промышленного полуфабриката. Исходная порошкообразная субстанция полиамидов представляет собой частицы с размером 80 - 120 мкм, полученные по технологии фирмы «Elf Atochem» («Rilsan», ПА11), или дисперсную фракцию, с размером 80 - 180 мкм, полученную криогенным диспергированием гранулированных полуфабрикатов промышленных полиамидов (ПА6, ПА6.6), производимых на филиале «Завод Химволокно» ОАО «ГродноАзот».

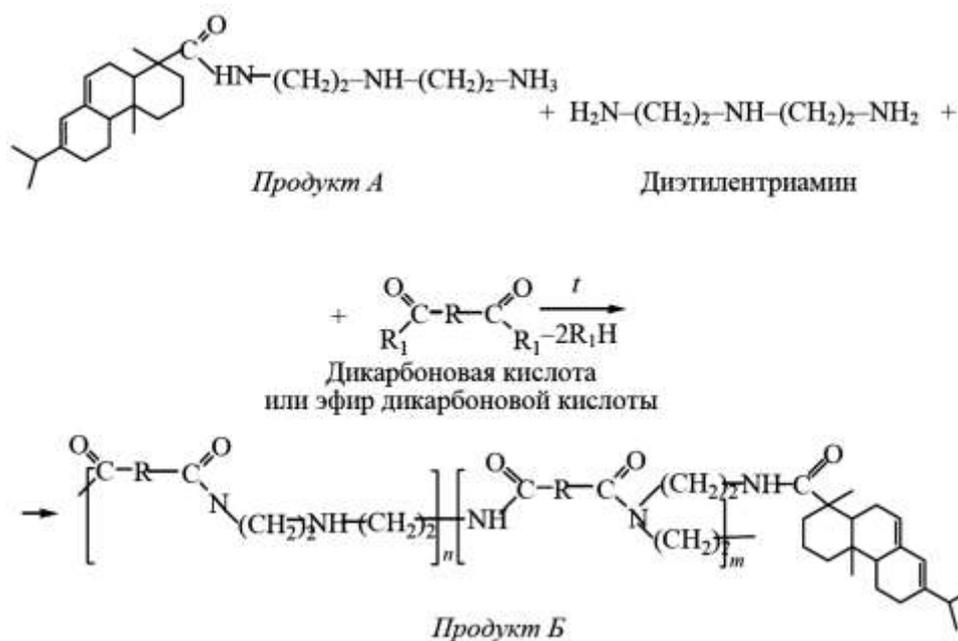
Разработанный нами состав праймера представляет собой нанокпозиционный материал на основе аминоксидов смоляных кислот канифоли [6], содержащий наноразмерные углеродсодержащие и целлюлозосодержащие частицы.

Для сравнения использовали праймер Primgreen (фирмы Elf Atochem, Франция), который представляет собой состав, формируемый из полиамидсодержащего соединения, этилцеллозольва и дистиллированной воды [7].

Праймер наносили на металлическую предварительно обезжиренную подложку из стали 45 и Х18Н10Т. Адгезионные характеристики покрытий, сформированных с использованием различных праймеров, оценивали методом отслаивания под углом 180°. Триботехнические характеристики (коэффициент изнашивания) покрытий исследовали на микротрибометре FT-2 по схеме «три индентора – по неподвижному диску» при нагрузках 1–10 МПа и скорости скольжения 0,1–0,5 м/с [8].

При разработке состава полиамидного праймера на первой стадии осуществляли взаимодействие смоляных кислот талловой кислоты с диэтилентриамином с образованием монозамещенных аминоксидов смоляных кислот. В результате был получен водорастворимый и термически устойчивый до 230°C продукт А (схема).

В качестве модификатора использовали аминоксиды смоляных кислот канифоли. На второй стадии синтеза осуществляли синтез поли-амидной смолы на основе адипиновой кислоты $R=(-CH_2)_4-$ $R_1=OH$ по схеме:



Синтезированная полиамидная смола (продукт Б) имеет светло-коричневый цвет, плотность 1,019 г/см³, динамическую вязкость при 25°С - 0,016 Па·с, массовую долю сухих веществ - 12 % [6]. Полученная смола хорошо совмещается с полуфабрикатами на основе полиамидов промышленного производства в виде гранул и порошков.

При введении в водный состав смолы (ПС) наноразмерных продуктов: коллоидного графита (КГ), продуктов детонационного синтеза углеродсодержащих продуктов УДА, УДАГ, ультрадисперсной целлюлозы (УЦ), ацетилцеллюлозы (АЦ), диэтиламиноцеллюлозы (ДЭЦ), карбоксилметилцеллюлозы (КМЦ) в количестве 0,01–1,0 масс. % обеспечивается гомогенность получаемого состава, возможность его применения в качестве адгезионного подслоя (праймера) путем нанесения на поверхность металлического субстрата с последующей термической обработкой. При температурах термической обработки в диапазоне 280–320°С происходит процесс окисления полиамидной смолы и образование активных фрагментов оксидных соединений, обеспечивающих повышенное адгезионное взаимодействие на границе раздела «полиамидное покрытие – праймер».

Наноразмерные модификаторы, введенные в состав праймера, под действием температуры формируют структуру с выраженным нанорельефом, благодаря чему, увеличивается интенсивность адгезионного взаимодействия на границе раздела за счет механической составляющей. При этом в зависимости от состава наноразмерные частицы активируются и приобретают повышенную адгезионную активность вследствие образования адсорбционных связей с активными центрами макромолекул полиамида, формирующего покрытие [9].

Покрyтия полиамидов на подложках с нанесенным праймером подвергали механической обработке для получения необходимых геометрических размеров (калибровке), после чего подвергали испытаниям на адгезионную прочность. Результаты испытаний приведены в таблице.

Таблица – Сравнительные характеристики адгезионных покрытий на стали 45 с различными праймерами

Состав и измеряемый параметр	Значения для состава							
	Аналог Primgreen*	Разработанный состав**						
		ПС(50%) + вода(49,5%) + КГ(0,5%)	ПС(50%) + вода(49,5%) + УЦ(0,5%)	ПС(50%) + вода(49,5%) + УДА0,5%	ПС(50%) + вода(49,5%) + УДАГ(0,5%)	ПС(50%) + вода(49,5%) + АЦ(0,5%)	ПС(50%) + вода(49,5%) + ДЭЦ(0,5%)	ПС(50%) + вода(49,5%) + КМЦ(0,5%)
Прочность при отслаивании, Н/м, не менее								
- исходная	2,0	2,2	2,3	2,4	2,3	2,5	2,5	2,4
- после 1 ч кипячения в воде	1,8	2,0	2,1	2,2	2,1	2,3	2,3	2,2
Коэффициент изнашивания, 1×10^9	2,0	1,8	1,7	1,65	1,7	1,68	1,7	1,65

* Режим обработки 340–350°C, 18–20 мин

** Режим обработки 280–320°C, 10–15 мин

Как следует из таблицы, разработанные составы праймера обеспечивают значительное повышение параметров адгезионных характеристик полиамидных покрытий и не уступают (превосходят) импортному аналогу.

Эффективность действия разработанного состава адгезионного слоя заключается в использовании полиамидной смолы с относительно невысокой стойкостью к термоокислению, что позволяет получать слои с повышенной адгезионной прочностью к металлическим подложкам и к полиамидному наружному слою. При этом, благодаря наличию в составе наноразмерных частиц обеспечивается развитая поверхность с повышенной активностью к процессам адгезионного взаимодействия с полиамидными слоями различного молекулярного строения – ПА6, ПА6.6, ПА11 и способностью к формированию адсорбционных связей. Использование полиамидной смолы отечественного производства для нанесения праймера позволило не только

повысить адгезионные характеристики полиамидных покрытий и снизить температурные реакции их формирования, но и отказаться от импорта более дорогого зарубежного компонента.

Таким образом, предложенное технологическое решение позволяет обеспечить увеличение адгезионных характеристик на границе раздела «полиамидное покрытие – праймер» вследствие увеличения количества активных групп, образовавшихся в результате обработки покрытия, формирования нанорельефа в поверхностном слое праймера и физических связей адсорбционного типа с активными центрами макромолекул полиамида.

Разработанный состав праймера для формирования функциональных покрытий на основе промышленных полиамидов, обеспечивает высокие эксплуатационные характеристики в металлополимерных системах различного конструктивного исполнения. Праймер был апробирован при нанесении функциональных покрытий на шлицевые соединения карданных валов, производимых ОАО «Белкард».

Литература

1. Кравченко В.И., Костюкович Г.А., Струк В.А. Карданные передачи: конструкции, материалы, применение под ред. В. А. Струка. – Минск: Тэхналогія, 2006. – 410 с.
2. Y. Toyoshima, M. Okada, T. Fujii et al., Modified polyolefin resin composition, JP 2643388 (1997).
3. M. Komatsu, I. Baba, T. Mikami et al., Modified polypropylenes - grafted with cis-unsatd alicyclic carboxylic acids for improved adhesion to inorganic fibres, FR 2130278 (1972).
4. L.H. Gross, Th.M. Bartlett, Process for grafting diacid anhydrides, US 4857600 (1989).
5. Песецкий С. С., Козельская В. В., Касперович О. М., Кузавков А. И. Об адгезионном взаимодействии со сталью полиэтилена с привитыми функциональными группами // Докл. АН Беларуси – 1995. – Т. 39 – № 2, С. 56–59.
6. В. Л. Флейшер, Н. В. Черная, Е. П. Шишаков и др., Способ получения полиамидной смолы, Патент BY 21140 (2017).
7. Rilsan® Fine Powders. Surface Preparation & Primers [Electronic resource] Arkema Global Website. Mode of access: hpp.arkema.com/en/product-families/rilsan-pa11/surface-preparation-and-primers/ Date of access: 05.06.2023.
8. Трибометр FT2 [Электронный ресурс] Официальный сайт ОДО «Микротестмашины». Режим доступа: microtm.com/ft2/ft2r.htm Дата доступа: 05.06.2023.
9. Антонов А. С. Композиционные материалы на основе смесей термопластов для повышения эксплуатационного ресурса элементов технологического оборудования: дисс. канд. техн. наук. Белорусск. гос. технологич. ун-т – Минск, 2018. 200 с.

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

Сополимеры альфа-олефинов и малеинового ангидрида - реакционноспособные модификаторы-соотвердители эпоксидных систем

*Н. П. Безруков*¹ (*bezrukov@ips.ac.ru*), *Н. М. Смирнова*¹,
*В. Я. Мелехина*¹, *А. В. Власова*¹, *С. В. Антонов*¹,
*В. Н. Тарасов*², *И. О. Ермаков*²

¹*Институт нефтехимического синтеза
имени А. В. Топчиева РАН, ²НПП «Макромер»*

Эпоксидные связующие относятся к самым распространенным матрицам для композитов. Главным их недостатком являются невысокая трещиностойкость и плохие ударные характеристики.

В отличие от активных разбавителей и эластомеров, термопласты и дисперсные наполнители позволяют улучшить свойства эпоксидных систем без ухудшения эксплуатационных показателей, особенно теплостойкость отвержденного образца. Однако, в случае дисперсных наполнителей возможна их седиментация и агрегирование, а также потеря оптической прозрачности отвержденного образца.

При использовании реакционноспособных полимеров можно ожидать, что вовлечение модификатора в химическую реакцию предотвратит формирование крупных частиц при фазовом расслоении данных систем в процессе отверждения, что, в частности, позволит сохранить оптическую прозрачность. Таким образом, исследование влияния модификации эпоксидных связующих реакционноспособными полимерами представляет практический интерес.

Модификатором связующего на основе эпоксидного олигомера DER-330 (Dow Chemical, США) выступал сополимер альфа-олефинов с малеиновым ангидридом (НПП «Макромер», Россия). В качестве отвердителя был взят изометилтетрагидрофталевый ангидрид (ИМТГФА, Компания «Химэкс Лимитед», Россия). Ввод модификатора в систему осуществлялся через растворение в отвердителе.

Адгезионную прочность при сдвиге к металлу, прочность при

трехточечном изгибе определяли на разрывной машине И1140М (Россия). Ударную вязкость образцов размером 80x10x4 мм определяли по Шарпи на маятниковом копре КМО-2.

Температуру стеклования отвержденных образцов определяли на калориметре 2920 MDSC (США) и на ротационном реометре DHR-2 (США) с блоком для динамического механического анализа.

Для характеристики структуры и морфологии отвержденных образцов был использован метод сканирующей электронной микроскопии. Исследования проводили на микроскопе Hitachi Tabletop Microscope TM3030Plus (США).

Модификатор вводили как в стехиометрическом количестве, заменяя часть основного ангидридного отвердителя, так и в количествах сверх стехиометрического. Максимальное содержание полимера - модификатора определялось степенью возрастания вязкости системы при его введении и составляло примерно 30% масс. При этом система оставалась оптически прозрачной.

Температура стеклования отвержденных образцов при замене части отвердителя сополимером возрастает с увеличением доли сополимера в смесевом отвердителе. С другой стороны, использование модификатора в концентрациях выше стехиометрической приводит к понижению температуры стеклования по сравнению с величиной, достигаемой при отверждении чистым ИМТГФА. Прочность при изгибе тройных систем, содержащих модификатор, во всех случаях оказывается выше по сравнению с немодифицированной системой, при этом наилучшие результаты по прочности и модулю достигаются при использовании сополимера в концентрациях сверх стехиометрического количества.

Ввод сополимера в эпоксидную систему позволяет повысить эластичность образца, что отражается в росте величины предельного прогиба образца на 80% в испытаниях на трехточечный изгиб, а также в увеличении ударной вязкости модифицированных образцов.

Сдвиговая адгезионная прочность рассмотренных тройных систем оказалась выше показателей для немодифицированных систем и достигала 22-24 МПа при определенных (оптимальных) концентрациях сополимера.

Новые термопластичные полимеры сопряженных диенов – перспективные компоненты клеевых и герметизирующих композиций

*В. А. Розенцвет*¹ (*rozentsvet@mail.ru*), *Д. М. Ульянова*¹,
*Н. А. Саблина*¹, *А. А. Стыценков*²

¹*Институт экологии Волжского бассейна РАН – филиал Самарского НЦ РАН, ²ПО «Герметекс»*

Сопряженные диеновые мономеры (бутадиен, изопрен и 1,3-пентадиен) используются в промышленности для получения синтетических каучуков, термоэластопластов, жидких каучуков и других полимеров. Цель настоящей работы – разработка эффективных методов синтеза твердых термопластичных полимеров с использованием реакции катионной полимеризации сопряженных диенов.

Установлено, что катионная полимеризация изопрена под действием иницирующих систем, состоящих из алюминийорганических соединений (АОС – AlEt_3 , AlEt_2Cl или AlEtCl_2) в сочетании с третичными алкилгалогенидами (АГ – *трет*-бутилхлоридом, *трет*-бутилбромидом или 2-хлор-2-метилбутаном), позволяет с высокой скоростью и выходом полимера получать полностью растворимые термопластичные полимеры с высокими температурами стеклования и размягчения (таблица 1).

При замене третичных АГ в иницирующих системах на основе АОС на вторичные АГ, например, изопропилхлорид или 2-хлорбутан, были синтезированы твердые термопластичные полимеры бутадиена и 1,3-пентадиена, полностью растворимые в органических растворителях (таблица 1).

Таблица 1. Физико-химические характеристики новых твердых термопластичных полидиенов, полученных методом катионной полимеризации

Мономер	Ненасыщенность, мол. %	Температура стеклования, °С	Температура размягчения, °С
Бутадиен	40 – 46	60 – 66	160 – 184
Изопрен	42 – 48	54 – 60	110 – 140
1,3-пентадиен	50 – 58	46 – 52	80 – 100

Во всех случаях синтезированные полидиены характеризуются невысокой молекулярной массой, пониженной ненасыщенностью и

преимущественно 1,4-*транс*-структурой ненасыщенной части полимерной цепи.

Полученные твердые термопластичные полимеры на основе изопрена были испытаны в качестве компонента полимерной композиции для рулонных кровельных материалов на основе бутилкаучука. По результатам испытаний установлено, что опытная полимерная композиция с использованием термопластичного полимера на основе изопрена по физико-химическим показателям не уступает стандартной композиции, полученной со смолой «Nikorez C-1100» (Южная Корея).

Литература

1. Розенцвет В.А., Ульянова Д.М., Саблина Н.А., Брунилин Р.В., Толстой П.М. Синтез низкомолекулярных полимеров бутадиена с использованием катионных каталитических систем на основе диэтилалюминийхлорида // Кинетика и катализ - 2023 - Т. 64 - № 1. С. 65-77.

2. Rozentsvet V.A., Ulyanova D.M., Sablina N.A., Kostjuk S.V., Tolstoy P.M., Novakov I.A. Cationic polymerization of butadiene using alkyl aluminum compounds as co-initiators: an efficient approach toward solid polybutadienes // Polym.Chem. - 2022 - V.13. P. 1596-1607.

3. Розенцвет В.А., Ульянова Д.М., Саблина Н.А., Кузнецова М.Г., Толстой П.М. Полимеризация 1,3-пентадиена под действием катионных каталитических систем на основе алюминийорганических соединений // Изв. АН. Сер. хим. - 2022 - № 4. С. 787-795.

4. Розенцвет В.А., Саблина Н.А., Ульянова Д.М., Толстой П.М., Новаков И.А. Полимеризация изопрена под действием катионных каталитических систем на основе триэтилалюминия // Докл. РАН. Химия, науки о материалах. – 2021 - Т. 499, С. 66-70.

Биодеградируемые материалы медицинского назначения на основе привитых сополимеров акрилатов на коллаген, полученные в условиях фотокатализа

*Л. Л. Семенычева, В. О. Часова, Н. Б. Валетова, Д. Г. Фукина,
А. В. Корягин, О. Н. Смирнова, Е. В. Сулейманов (llsem@yandex.ru)*

*Национальный исследовательский Нижегородский
государственный университет им. Н.И. Лобачевского*

Биодеградируемые и биосовместимые герметики медицинского назначения занимают особое место в практике. Спектр их использования включает материалы для закрытия раневых и ожоговых поверхностей, поглощающие изделия одноразового пользования, крепежные

элементы в лечении переломов и т.п. В последние годы особый интерес вызывает область регенеративной медицины и адресной доставки лекарств. Для указанных целей чаще всего используют материалы на основе природных полимеров: белков и полисахаридов, или синтетических биосовместимых полимеров. Предпочтение имеют разработки композитных материалов трехмерной структуры на основе природных полимеров, среди которых лидирующие позиции занимает коллаген или его денатурированный аналог - желатин, полисахариды.

Целью разработок данного исследования является создание композитных материалов на основе привитых сополимеров акрилатов на тресковый коллаген и модифицирующих добавок с использованием фотокатализа в присутствии сложного оксида $RbTe_{1.5}W_{0.5}O_6$. Показано, что такие сополимеры образуются в водной дисперсии коллагена, мономера и сложного оксида при облучении видимым светом. Их характеристики получены с использованием методов ГПХ, СЭМ, элементного анализа и др. Ферментативное разрушение привитых сополимеров происходит значительно медленнее в сравнении с коллагеном, что важно при перспективе их практического применения. Добавление сшивающих агентов и модификаторов позволило получить полимерные материалы сшитой структуры, как хорошо растворимые в воде, так и коагулятов. Отличительной особенностью пленок композитов является грибостойкость, что не маловажно при получении специальных медицинских покрытий.

Данное исследование было профинансировано Министерством образования и науки РФ (задание FSWR-2023-0024) с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Новые материалы и ресурсосберегающие технологии» (ННГУ им. Н.И. Лобачевского).

Особенности межфазного взаимодействия в системе битум, минеральный порошок, модификатор

***И. А. Красоткина, В. Г. Никольский, Т. В. Дударева,
В. Н. Горбатова, И. В. Гордеева (vadnik29@mail.ru)***

***Федеральный исследовательский центр химической физики
им. Н. Н. Семенова РАН***

Нефтяной битум в дорожной отрасли применяется в качестве клея, обеспечивающего связность минеральных компонентов асфальтобетонной смеси: заполнителя (щебня, песка) и тонкодисперсного

наполнителя (минерального порошка), имеющего размеры частиц менее 75 мкм. При этом основным компонентом, обеспечивающим эксплуатационные характеристики дорожного покрытия, является асфальтовое вяжущее (АВ) – композит, представляющий собой суспензию, состоящую из матричной фазы битума и наполнителя, а в случае, если битум подвергается модификации – тройная смесь, или модифицированное асфальтовое вяжущее (МАВ). Межфазное взаимодействие между частицами наполнителя и битумом, может осуществляться путем абсорбции, адсорбции и селективной сорбции, формирующих в зоне действия поверхностных сил наполнителя структурированный слой битума с особым групповым составом [1-2]. Модификаторы могут влиять на взаимодействие между наполнителем и битумной матрицей изменяя толщину межфазного слоя [3-4.]

В работе исследовано влияние наполнителя – минерального порошка (МП) и модификатора – активного порошка дискретно девулканизированной резины (АПДДР), полученного методом высокотемпературного сдвигового измельчения резины утилизированных шин [5], на параметры межфазного взаимодействия и усталостные параметры асфальтовых вяжущих состава битум: МП (1:1), приготовленных на основе дорожных битумов различного группового состава, а также МАВ с добавлением 12,5% АПДДР по отношению к весу битума. Исследования выполнены на несостаренных и RTFO-состаренных образцах в температурном диапазоне, ответственном за формирование одного из основных дефектов дорожного покрытия – сетки усталостных трещин.

Реологические испытания выполняли на реометре динамического сдвига «MCR 702e» («Anton Paar») с использованием измерительной системы с параллельной геометрией пластин диаметром 8 мм; измерительный зазор во время испытаний составлял 2 мм.

Модифицированный битум (МВ), АВ и МАВ готовили, смешивая МП и АПДДР с предварительно разогретым битумом в течение 3 минут при температуре 160°C и скорости вращения мешалки 600 об/мин.

Для получения обобщенных кривых (Master Curve) выполняли частотную развертку в диапазоне частот от 100 до 0,1 рад/с при деформации (γ) 0,05% при температурах от 30 до -10°C с шагом 10°C. В качестве опорной в методе температурно-временной суперпозиции была использована температура +10°C. Усталостные испытания (LAS

test) выполняли при температуре 16°C при частоте 0,1 Гц в осцилляционном режиме в диапазоне деформаций от 0,1 до 30% с шагом 1% (всего 3100 циклов).

Проанализировано влияние группового состава битума, старения, температуры и модификации на параметры межфазного взаимодействия в АВ и МАВ ($K-B-G^*$, $K-B-\delta$), толщину межфазного слоя и усталостные параметры вяжущих.

Литература

1. Королев И.В. Модель строения битумной пленки на минеральных зернах в асфальтобетоне // Изв. Вуз. Строительство и архитектура -1981 - № 8, С. 63–67.

2. Guo M., Bhasin A., Tan Y. Effect of mineral fillers adsorption on rheological and chemical properties of asphalt binder // Construct. and Build. Mater. -2017 - V.141, P.152–159.

3. Rahim A., Milad A., Yusoff N.I. et al. Stiffening effect of fillers based on rheology and micromechanics models // Appl. Sci. -2021-V.11 -№.14. P. 6521.

4. Li F., Yang Y. Understanding the temperature and loading frequency effects on physicochemical interaction ability between mineral filler and asphalt binder using molecular dynamic simulation and rheological experiments // Construct. and Build. Mater. -2020 -V. 244. P. 118311.

5. Berlin A.A., Dudareva T.V., Krasotkina I.A., Nikol'skii V.G.. Recycling of waste rubber and the active powder of discrete devulcanized rubber // Polym. Sci., Ser. D. Glues and Sealing Mater. -2018 -№ 3, P.323-329.

Работа выполнена за счет средств, выделенных ФИЦ ХФ РАН на выполнение государственного задания, тема 122040400099-5.

Исследование свойств волокнистых полимерных композиционных материалов с двухфазной схемой армирования

Е. А. Косенко (kosenkokate@mail.ru)

*Московский автомобильно-дорожный государственный
технический университет (МАДИ)*

Одним из перспективных направлений создания полимерных композиционных материалов (ПКМ) с уникальным комплексом трудносочетаемых свойств является разработка их природоподобных структур [1, 2]. Создание в структуре ПКМ дополнительного армирующего слоя, материалом которого является мономер или эластомер, не вступающий в химическое взаимодействия с материалом

связующего и представляющий в структуре ПКМ самостоятельную жидкую фазу (подобно соку живой древесины), позволяет повысить прочностные свойства композита, в том числе, при влиянии отрицательных температур (до -50°C) [3, 4].

В рамках исследования в качестве материалов жидкой фазы были выбраны диметакрилат триэтиленгликоля, силиконовый герметик и синтетический воск. Эти материалы не вступают в химическое взаимодействие с материалом связующего ПКМ, обладают широким набором эксплуатационных свойств и находятся в различном исходном агрегатном состоянии. Установлено, что наилучшие показатели прочностных свойств ПКМ достигаются при наименьшем содержании материала жидкой фазы (1-5 мас. ч).

У углепластиков с диметакрилатом триэтиленгликоля в структуре эпоксидной матрицы прочность при растяжении, при изгибе и ударная прочность, выше аналогичных значений контрольных образцов углепластиков без материала жидкой фазы на 8, 19 и 36% соответственно. При этом в условиях влияния сверхнизких температур (-30 и -50°C) прочность при растяжении и ударная прочность этих углепластиков выше, чем у контрольных образцов более чем на 7 и 30%, соответственно.

Испытания на растяжение и изгиб углепластиков с силиконовым герметиком в структуре матрицы показали снижение прочностных характеристик на 16 и 11%, соответственно по сравнению с контрольными образцами. Однако, использование силиконового герметика приводит к повышению ударной прочности углепластиков на 18%, а после выдержки при -30°C - на 20%. В условиях влияния отрицательных температур у этих типов образцов наблюдается наименьшая потеря прочности при растяжении.

Кроме этого, у углепластиков с диметакрилатом триэтиленгликоля и силиконовым герметиком в структуре матрицы отмечаются хорошие усталостные характеристики. Так, при циклическом изгибе после 100 тыс. циклов нагружения потеря прочности составила менее 1% (в то время, как у контрольных образцов этот показатель составил 31%), а остаточная прочность оказалась выше, чем у контрольных образцов на 44 и 22% соответственно. При циклическом растяжении у данных типов углепластиков происходит повышение остаточной прочности, что указывает на высокие релаксационные характеристики ПКМ [5].

Использование в качестве материала жидкой фазы синтетического воска приводит к получению наихудших прочностных характе-

ристик, однако, при его содержании 10-20 мас. ч в структуре матрицы, данный материал позволяет получить высокие значения ударной прочности (на 20% выше, чем у контрольных образцов), а также стабильность данного показателя в условиях влияния отрицательных температур.

Таким образом, диметакрилат триэтиленгликоля и силиконовый герметик, используемые в качестве материалов жидкой фазы, позволяют повысить прочностные свойства ПКМ за счет повышения их релаксационных характеристик, снижения трения между волокнами, а также увеличения пластичности эпоксидной матрицы и работы ее разрушения.

Литература

1. Берлин А.А. Об усталостной прочности природных материалов // Все материалы. Энциклопедический справочник – 2019 – №7. С. 2–3.
2. Полилов А.Н., Татусь Н.А. Технологическая механика композитов, основанная на изучении опыта природы в создании прочных биологических материалов-конструкций // Проблемы машиностроения и автоматизации - 2021 - № 1. С. 59–85.
3. Kosenko, E.A., Zorin V.A. Optimization of the composition of polymer composite materials with hybrid matrices for the production of machine parts operating in Arctic conditions // J. Phys.: Conf. Ser. –2021– 1990 (1), – 012070.
4. Косенко Е. А. Оценка усталостной прочности углепластиков с различными типами гибридных матриц // Вестн. Воронежск. гос. ун-та инженерных технологий – 2022 – Т. 84, № 2(92). С. 262-268.

Материал подготовлен в рамках научных исследований по проекту №FSFM-2020-0011 (2019-1342), экспериментальные исследования проведены с использованием оборудования центра коллективного пользования МАДИ.

Пути решения вопросов импортозамещения при создании эластомерных материалов с улучшенными адгезионными свойствами

***С. В. Котова (s.v.kotova@mail.ru), Л. Р. Люсова
Институт тонких химических технологий им. М. В. Ломоносова***

Сегодня остро стоят вопросы создания отечественных адгезионных материалов из доступного сырья. При этом выбор адгезионноактивных полимеров на российском рынке ограничен. Например, отсутствуют такие важные каучуки, как полихлоропрен, клеевые марки полиуретана, винилпиридиновый каучук, а также хлоркаучуки. В ка-

честве полимерной основы эластомерных клеев можно использовать отечественные марки бутадиен-нитрильных каучуков и бутадиен-стирольных термоэластопластов. Однако рецептуростроение клеевых композиций и эластомерных материалов с высокими адгезионными свойствами на основе данных полимеров имеет ряд особенностей.

Так, бутадиен-нитрильные каучуки, благодаря наличию полярного атома, обладают хорошей адгезией к различным субстратам, но прочность клеевой пленки невысока из-за неспособности к кристаллизации. Поэтому для создания прочного клеевого соединения в состав клеев, особенно холодного отверждения, необходимо вводить различные термопласты и смолы. Наиболее широкое распространение получили хлорполимеры, которые хорошо совместимы с нитрильным каучуком, между данными полимерами реализуются различные виды химического и физического взаимодействия. Также немаловажную роль играют фенолформальдегидные смолы, которые могут вступать во взаимодействие с оксидами металлов, входящих в состав клея, с образованием комплексных соединений – хелатов.

Клеи на основе бутадиен-стирольных термоэластопластов, напротив, отличаются хорошими механическими свойствами получаемых клеевых пленок, но требуют введения модификаторов адгезии – различных смол, в том числе, хелатообразующих.

В представленной работе рассмотрены принципы рецептуростроения клеевых композиций на основе бутадиен-нитрильных каучуков и бутадиен-стирольных термоэластопластов различных марок. Показано влияния способа получения полимеров и их структуры на адгезионные свойства получаемых эластомерных композиций. Рассмотрены различные виды хлорполимеров, представленных на российском рынке, новых отечественных смол и оксидов металлов.

Влияние обработки в разряде постоянного тока на адгезионные свойства полиэтиленафталата и поликетона

*М. С. Пискарев (mikhailpiskarev@gmail.com), А. В. Зиновьев,
А. С. Кечекьян, А. Б. Гильман, А. А. Кузнецов
Институт синтетических полимерных материалов
им. Н. С. Ениколопова РАН*

Поверхность большинства полимерных материалов является гидрофобной и для их использования необходимо существенное улучшение контактных и адгезионных характеристик.

В настоящее время одним из наиболее технологичных и экологически чистых методов, обеспечивающих существенное улучшение указанных свойств полимеров, является воздействие низкотемпературной плазмы. Важная особенность этого метода состоит в том, что происходит изменение свойств поверхности материала и тонкого приповерхностного слоя, тогда как объемные свойства полимера остаются неизменными.

Полиэтиленнафталат (ПЭН) – полиэфир, легко перерабатываемый литьем под давлением, экструзией и раздувным формованием с двухосной ориентацией. В настоящее время теплостойкие, механически гибкие и прозрачные пленки с отличными газобарьерными свойствами из ПЭН востребованы в области электроники и являются перспективным материалом в качестве подложек для большинства картриджей Linear Tape-Open (LTO), гибких интегральных схем, дисплеев и органических светодиодов (OLED), а также электрохимических сенсоров.

Поликетон (покетон, ПК) – инженерный пластик, который характеризуется высокой ударной прочностью, химической стойкостью и барьерными свойствами, полимер хорошо перерабатывается путем литья под давлением, но также является гидрофобным.

Процесс модифицирования в разряде постоянного тока осуществляли по методике и на установке, подробно описанным нами в работе [1]. Образцы пленок помещали на аноде или катоде, рабочим газом служил фильтрованный воздух, давление которого составляло ~15 Па, ток разряда 50 мА и оптимальное время обработки 10–60 с. Адгезионные испытания проводили согласно методике Т-теста по ASTM 1876-2001, в качестве адгезива использовали (только для ПЭН) сополимер этилена с винилацетатом (ЭВА) – Evathene UE654-04 (USI, Китай), а также (для ПЭН и ПК) клей марки «Уран» (ПУ) – раствор полиуретанового каучука в ацетоне и этилацетате. Измерения сопротивления отслаивания проводили с помощью разрывной машины Hounsfield Н1К (скорость 100 мм/мин), результат измерений – усреднение по 10 тестам, точность $\pm 10\%$.

На рисунке 1 представлены величины сопротивления отслаивания (A) для исходной и модифицированных на катоде и аноде в течение 60 с ($p \sim 15$ Па, $I = 50$ мА) пленок ПЭН при склеивании клеями ЭВА и ПУ. На рисунке 2 приведены данные по адгезии для пленок ПК, склеенных клеем ПУ.

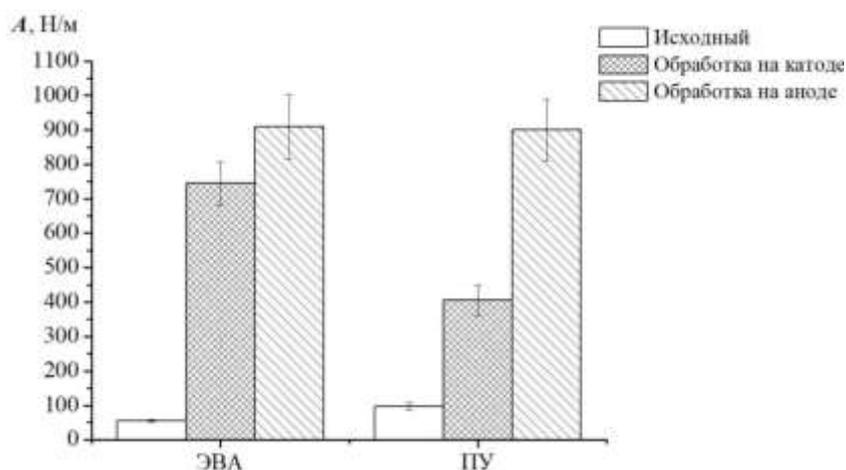


Рисунок 1- Сопротивление отслаивания (A) для исходной и модифицированных в течение 60 с ($p \sim 15$ Па, $I = 50$ мА) пленок ПЭН при склеивании клеями ЭВА и ПУ по ASTM 1876-2001

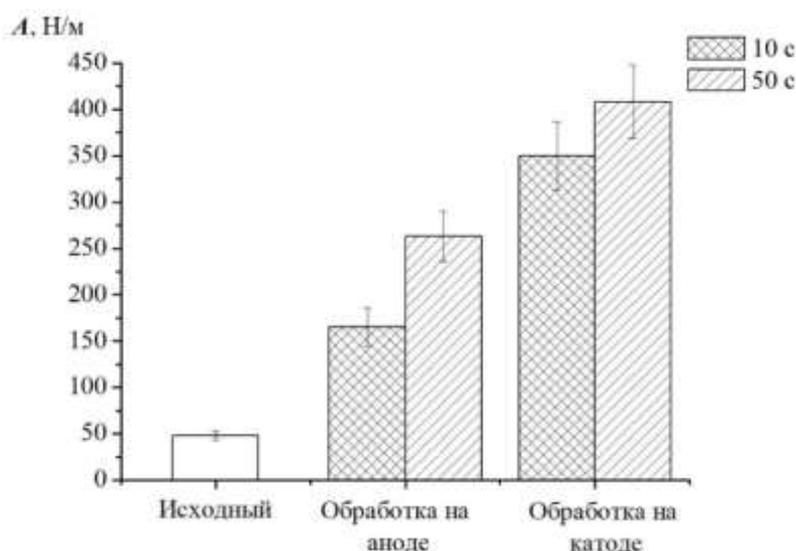


Рисунок 2 - Сопротивление отслаивания (A) для исходной и модифицированных в разряде постоянного тока на катоде и аноде пленок ПК с адгезивом ПУ по ASTM 1876-2001

Видно, что воздействие разряда постоянного тока на пленки ПЭН и ПК приводит к существенному улучшению адгезионных свойств полимеров.

Литература

1. Demina T.S., Drozdova M.G., Yablokov M.Y. et al. DC discharge plasma modification of chitosan films: an effect of chitosan chemical structure // Plasma Proc. Polym. - 2015 - V. 12 -№ 8, P. 710–718.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и образования РФ, номер темы FFSM-2021-0006.

Получение клеевых соединений лент СВМПЭ

*М. С. Пискарев (mikhailpiskarev@gmail.com), А. В. Зиновьев,
Е. К. Голубев, Т. С. Куркин, А. А. Кузнецов, А. Б. Гильман, А. А. Озерин
Институт синтетических полимерных материалов
им. Н. С. Ениколопова РАН*

Ленты, пленки, волокна и ткани из сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) находят все большее применение в различных областях техники. СВМПЭ, помимо отличных механических свойств, имеет низкую поверхностную энергию, в результате чего плохо смачивается водой и демонстрирует плохие контактные свойства. Для многих применений требуется модификация поверхностных свойств изделий из СВМПЭ для обеспечения прочного адгезионного контакта с другими материалами.

Анализ научной и патентной литературы показывает, что для склеивания лент, пленок, волокон и тканей из СВМПЭ используют адгезивы, условно различающиеся в зависимости от потенциального применения получаемого изделия, на «гибкие» и «жесткие». «Гибкие», как правило, имеют в своей основе каучуки различного строения и используются в качестве термоклеев. В качестве «жестких» адгезивов используют композиции на основе термореактивных связующих.

Увеличение прочности адгезионных соединений изделия из СВМПЭ достигают их модификацией перед склеиванием с использованием химических, физических или плазмохимических методов. Обработка в низкотемпературной плазме для модификации СВМПЭ в последние годы находит все большее применение по причине эффективности, технологичности и экологичности данного подхода.

Целью настоящей работы было изучение возможности получения прочных клеевых соединений лент СВМПЭ с использованием коммерчески доступных адгезивов.

В качестве объекта исследования использовали монолитизированные ленты СВМПЭ, полученные в ИСПМ им. Н. С. Ениколопова твердофазным способом из реакторного порошка по методике, описанной в [1]. Для обработки лент СВМПЭ в низкотемпературной плазме использовали тлеющий разряд постоянного тока пониженного давления. Образцы лент помещали на аноде, рабочим газом служил фильтрованный воздух, давление которого составляло ~15 Па, ток разряда 50 мА, время обработки 30 с.

Адгезионные испытания проводили согласно методике Т-отслаивания по ASTM 1876-2001, в качестве адгезива использовали: клей марки «Ур-600» (Компания «Рогнеда», Россия) – раствор полиуретанового каучука в ацетоне и этилацетате; фторкаучук марки ФПМ-26 (Китай) - сополимер винилиденфторида с гексафторпропиленом; ЭВА (Китай) – этиленвинилацетат; ЭВАС - ЭВА с добавкой 20 % нефтеполимерной смолы в качестве модификатора адгезии; Эрготак 431 (Компания «Эрготек», Россия) – термоклей на основе стирол-изопренового каучука. Склеивание проводили в прессе при давлении 1 т и температуре 80-100°С. Измерения сопротивления отслаивания проводили с помощью разрывной машины Shimadzu EZ-LX (скорость 100 мм/мин).

В таблице представлены величины сопротивления отслаивания (*A*) для исходной и модифицированных в плазме лент СВМПЭ с различными клеями.

Таблица - Сопротивление отслаивания клеевых соединений лент СВМПЭ

Связующее	Модификация	<i>A</i> , Н/м
Клей 88	нет / да	23 ± 3 / 430 ± 22
УР-600	нет / да	22 ± 2 / 476 ± 30
ФПМ-26	Нет / Да	4 ± 1 / 596 ± 142
ЭВА	нет / да	37 ± 2 / 385 ± 12
ЭВАС	нет / да	157 ± 7 / 678 ± 225
Эрготак-431	нет / да	795 ± 172 / 726 ± 104

Установлено, что использование метода обработки в низкотемпературной плазме позволяет получать прочные клеевые соединения лент СВМПЭ с различными коммерчески доступными адгезивами.

Литература

1. Голубев Е. К., Куркин Т. С., Озерин А. Н. Высокопрочные пленочные нити, полученные твердофазной переработкой насцентных реакторных порошков сверхвысокомолекулярного полиэтилена // Известия Академии наук. Серия химическая. 2023. Т. 72, № 3. С. 749–763.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и образования РФ, номер темы FFSM-2021-0006.

Сравнительные прочностные испытания клеев, применяемых в авиационном остеклении из монолитного поликарбоната.

*Д. Е. Чечин (chechinde@technologiya.ru),
Д. Н. Петрачков, Н. Р. Глембовский
ОНПП «Технология» им. А. Г. Ромашина»*

Представлены результаты сравнительных лабораторных испытаний на клеевой сдвиг монтажного тиксотропного клея МТК с другими клеями и герметиками, используемыми при изготовлении авиационного остекления [1].

Проведены исследовательские испытания с целью изучения влияния матирования склеиваемых поверхностей поликарбоната на прочность клеевого соединения. В качестве альтернативы клею МТК использован кремнийорганический герметик Висксинт У-1-18 (ТУ 38.303.04-04-90).

Проведены исследования по влиянию толщины клеевого слоя на прочность соединения при сдвиге. При испытаниях использовались стандартные образцы по ГОСТ 14759-69 на сдвиг клеевого соединения.

Проведены сравнительные прочностные испытания клея МТК и клея ПУ-2А при температурах 20, 90 и 120°С. Испытания проведены на образцах из поликарбоната марки LEXAN с приклеенной лавсановой лентой ЛЛТ.

Литература

1. Глембовский Н.Р., Петрачков Д.Н., Шаталин В.А и др. Технологические аспекты нанесения клея МТК // Клеи, герметики, технологии -2021 -№11, С. 42-47.

Влияние природы и строения полиолов на эффективность полученных на их основе полиуретановых загустителей

*Д. С. Барута, М. Н. Лёшина (Leshina-m@homa.ru), К. В. Ширшин
Компания Хома*

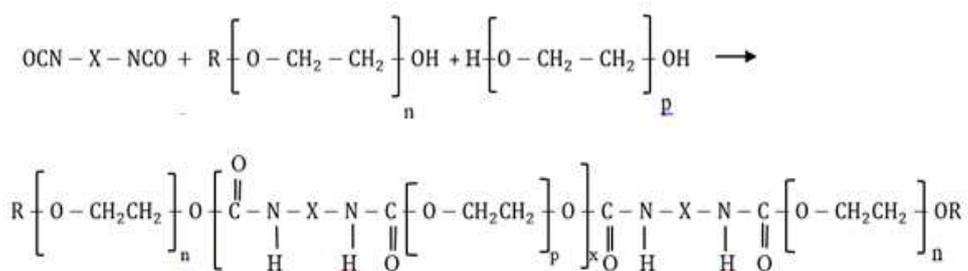
В настоящее время химическая промышленность выпускает большой ассортимент водно-дисперсионных клеевых и лакокрасочных композиций для самых различных целей. Это связано с тем, что подобные продукты являются относительно безопасными для челове-

ка и окружающей среды из-за отсутствия в их составе кислот, растворителей и других агрессивных веществ.

Большинство рецептов водно-дисперсионных клеевых и лакокрасочных материалов содержат в своём составе загустители различной природы, которые традиционно делят на следующие классы: щелочно-набухающие эмульсии на основе акриловой кислоты и ее сополимеров (ASE), гидрофобные щелочно-набухающие эмульсии (HASE) и акриловые набухающие эмульсии, гидрофобно-модифицированные полиуретанами (ПУ) с оксиэтиленовыми заместителями (HEURASE), а также полиуретановые (HEUR-загустители), которые отличаются высокой эффективностью и низкой чувствительностью к pH реакционной среды.

ПУ загустители производят многие известные компании, такие как Dow, BASF, Lamberti, HLS и др. Для Компании Хома разработка собственных HEUR-загустителей крайне актуальна как для расширения торговой линейки уже выпускаемых и представленных на отечественном рынке акриловых ASE- и HASE-загустителей, так и для использования в собственном производстве наполненных водно-дисперсионных клеев.

Известно несколько способов получения ПУ сополимеров, основанных на взаимодействии диизоцианатов с высокомолекулярными полиэтиленгликолями (ПЭГ) и гидрофобными спиртами. Синтез предлагается проводить как в одну, так и в несколько стадий, как в присутствии растворителя, с его последующей отгонкой, так и в расплаве.



В «Компании Хома» разработана оригинальная одностадийная технология получения линейки HEUR-загустителей (без применения растворителей и катализаторов), что позволяет минимизировать производственные затраты за счёт исключения стадий выделения продукта из растворителя, сушки полимера и перегонки растворителя.

Полученный таким образом твердый полимер в дальнейшем переводится в товарную форму, которая, как и у большинства зарубежных HEUR-загустителей, представляет собой водно-спиртовой раст-

вор полимера. Соотношение компонентов и тип соразработителя подбираются таким образом, чтобы обеспечить максимальную концентрацию ПУ при сохранении оптимальной вязкости товарной формы в диапазоне от 1500 до 10000 мПа·с, являющейся наиболее технологичной при введении в наполненные композиции.

В рамках представленной работы проведены исследования по влиянию молекулярной массы ПЭГ и степени этоксилирования жирного спирта на эффективность и реологию полученных на их основе ПУ-загустителей.

Для оценки влияния молекулярной массы ПЭГ на свойства получаемого загустителя были использованы ПЭГ-4000, ПЭГ-6000 и ПЭГ-8000. В процессе работы по оценке влияния молекулярной массы этоксилированных жирных спиртов общей формулы $R(OCH_2CH_2)_nOH$ были использованы соединения с значениями n от 25 до 50.

Показано, что эффективность получаемых загустителей возрастает с увеличением молекулярной массы используемых ПЭГ и этоксилированных жирных спиртов. В зависимости от комбинации ПЭГ и гидрофобного спирта реологический профиль загущаемых составов может существенно изменяться – от ярко выраженного псевдопластичного до практически ньютоновского.

Таким образом, «Компанией Хома» разработана технология получения эффективных полиуретановых HEUR-загустителей, широко используемых в составах водных лакокрасочных и клеевых композиций различного назначения.

Сравнительные испытания показали, что синтезированные в работе образцы ПУ загустителей не уступают по эффективности таким широко распространенным импортным продуктам как Hiresol 852 (HLC), Acrysol RM8 (DOW) и Coadd U-6105 (Polywill).

Адгезионно-активное эпоксиуретановое термозащитное покрытие

***О. И. Сидоров (soyuz@fcdt.ru), В. А. Пильченко,
Т. В. Бочкова, В. И. Елизаров, А. В. Кислякова
ФЦДТ «Союз»***

Актуальной проблемой в области технической химии является защита высоконаполненных полимерных композиций (ВПК) в широком температурном диапазоне от воздействия высокотемпера-

турных газовых потоков [1]. Решение данной проблемы возможно при использовании термозащитных покрытий на основе различных полимеров и наполнителей.

Цель исследования – создание термозащитного покрытия для защиты ВПК в диапазоне температур от минус 50 °С до 50 °С. В качестве компонентов покрытия использованы эпоксиуретановый олигомер, отверждаемый ароматическим аминным отвердителем, наполнитель – полифосфат меламина и ускоритель отверждения – бензойная кислота [2].

Исследована кинетика изменения вязкости во времени компаунда при различных температурах. Рассчитаны константы процессов вязкого течения и отверждения компаунда. Энергия активации вязкого течения компаунда составляет 75,9 кДж/моль, а эффективная энергия активации отверждения компаунда составляет 43,4 кДж/моль. Определены оптимальные температурно-временные режимы переработки компаунда – время 1,5 часа, температура 20÷25 °С. Определено время отверждения компаунда при 60°С по изменению модуля упругости при сжатии, которое составило 6 часов.

Температура стеклования покрытия, определенная методом дифференциальной сканирующей калориметрией, составила 27°С. Покрытие при температуре минус 50°С имеет прочность при разрыве 44,9 МПа, деформацию при разрыве 1,7 %, а соответствующие характеристики при 50°С составляют 2,2 МПа и 33,3 %. Адгезия покрытия к ВПК при минус 50°С составляет 18,5 МПа, а при 50°С – 1,55 МПа. При нагреве покрытия до 600°С в среде аргона масса остатка составляет 25,67 % от начальной.

Исследовано водопоглощение покрытия в сравнении с покрытием, в котором в качестве наполнителя используется полифосфат аммония и двуокись кремния. Показано, что водопоглощение покрытия при 20°С за 20 суток составляет ~ 7 %, а водопоглощение покрытия с использованием полифосфата аммония и двуокиси кремния составляет ~ 15 %. Это обусловлено стойкостью полифосфата меламина к воздействию воды.

Созданное эпоксиуретановое покрытие обеспечивает защиту ВПК в заданном интервале температур от воздействия газового потока с температурой более 2000°С в течение времени до 35 с.

Литература

1. Sidorov O.I., Pil'chenko V.A., Sidorova N.I., Bochkova T.V., Elizarov V.I., Bodrikhin E.V. Investigation of the Rheokinetics of Curing and Properties of an Epoxyurethane Thermal-Protective Coating//Polym. Sci. D.-2021-V.14, N.4. P.588–593.

2. Сидоров О.И., Пильченко В.А., Сидорова Н.И., Бочкова, Т.В. Бузин М.И. Исследование закономерностей отверждения и свойств адгезионно-активного эпоксиуретанового термозащитного покрытия // Клеи, герметики, технологии - 2021 - №12. С. 2-9.

Модификация водно-дисперсионных полимеров на стирол-акриловой основе и исследование характеристик полифункциональных защитных покрытий

Р. К. Табаева (radmi_kgasu@mail.ru),

Д. И. Каримуллина, В. Ф. Строганов

Казанский государственный архитектурно-строительный университет

При различных условиях эксплуатации зданий и сооружений весьма актуальной является проблема обеспечения комплексной защиты изделий и конструкций от воздействия внешних факторов [1, 2]. В качестве одного из решений предлагается применение защитных материалов, обладающих полифункциональными свойствами. Применение таких материалов предполагает обеспечение устойчивости к воздействию не только традиционных факторов (атмосферные осадки, механические, перепады температур, вибрации и т.д.), но и ряда других (биоповреждение, защита от электромагнитных излучений, солнечной радиации, запылённости воздуха и т.д.).

Известно, что наиболее эффективными в качестве защитных материалов являются водно-дисперсионные полимерно-композиционные лакокрасочные покрытия, что обусловлено стоимостной доступностью и возможностью их модификации [3, 4]. В качестве связующих для таких материалов целесообразно применение акриловых и стирол-акриловых пленкообразователей, отличающихся высоким уровнем защитных характеристик покрытий на их основе [3-6].

Следует отметить, что одной из важнейших стадий, формирующих комплекс технологических и эксплуатационных характеристик, является стадия наполнения полимерных композиций [4-6]. Однако, применение традиционно-наполненных покрытий не обеспечивает необходимый уровень комплексных свойств при защите материалов от негативных воздействий.

В этой связи является перспективным применение функциональной модификации стирол-акриловых композиций. Данный процесс

предполагает изменение характеристик материала при введении в состав различных функциональных добавок, в том числе наполнителей. В качестве объекта исследований выбран углеродсодержащий минерал - шунгит. Выбор этого наполнителя обусловлен подтвержденной возможностью повышения уровня защитных характеристик различных материалов [7-9], что во многом зависит от равномерности распределения дисперсных частиц наполнителя в объеме пленкообразователя. Для этого возможно применение механоактивации в различных аппаратах измельчения, среди которых наиболее эффективен высокотехнологичный аппарат вихревого слоя [10, 11].

Таким образом, целью данной работы является модификация водно-дисперсионных полимеров на стирол-акриловой основе активированным в аппарате вихревого слоя шунгитом и исследование характеристик полифункциональных защитных покрытий.

Эффективность применения лакокрасочных материалов принято косвенно оценивать по уровню комплекса технологических и эксплуатационных характеристик: укрывистость, водопоглощение, смываемость, адгезионная прочность, стойкость в агрессивных средах.

Укрывистость определяли по расходу материала на единицу площади ($\text{г}/\text{м}^2$) – чем ниже значение данного показателя, тем меньшее количество композиции требуется для полного укрывания защищаемой поверхности. Показано, что наполнение активированным шунгитом обеспечивает понижение значения показателя укрывистости ($89 \text{ г}/\text{м}^2$) по сравнению со значениями для защитных композиций на акриловых связующих ($100\text{-}120 \text{ г}/\text{м}^2$) [12].

Установлено, что значение показателя водопоглощения не превышает допустимых значений (10 %) для покрытий на водных полимерных дисперсиях и составляет 7,06 %. Показатель смываемости составляет $3,2 \text{ г}/\text{м}^2$ [13], что ниже рекомендованного уровня.

Долговечность лакокрасочных покрытий является важной характеристикой, о которой косвенно можно судить по уровню значений показателя адгезионной прочности – силы сцепления с защищаемой поверхностью. Среди многообразия строительных материалов, наиболее широко применяемыми, являются бетон, сталь и кирпич. Установлено, что шунгито-наполненные лакокрасочные покрытия превышают рекомендуемый уровень адгезионной прочности (1,5 МПа) к упомянутым субстратам (рис.1). Достигнутые результаты обусловлены применением высокодисперсного наполнителя (6 мкм), что

обеспечивает возможность увеличения площади контакта между покрытием и субстратами [14].

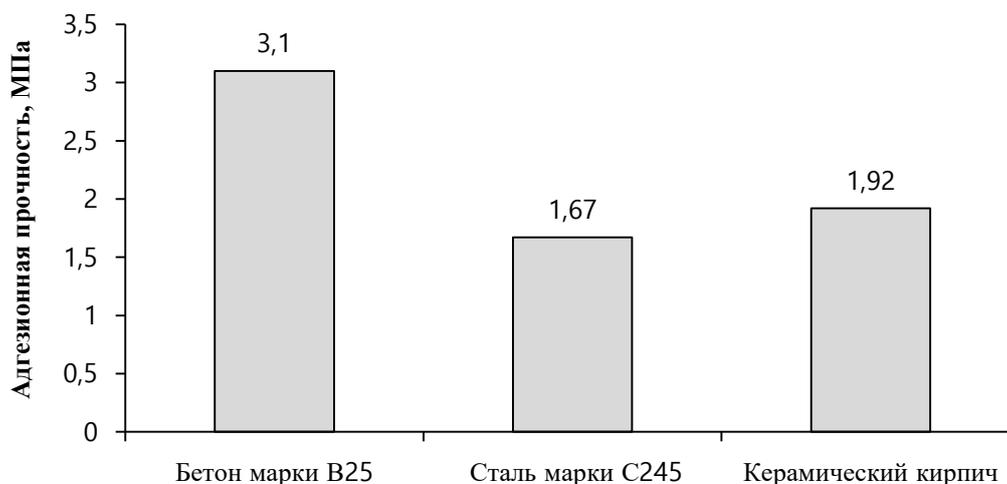


Рисунок 1 - Уровень значений показателя адгезионной прочности шунгито-наполненной стирол-акриловой лакокрасочной композиции к строительным субстратам

Известно, что основной функцией строительных лакокрасочных покрытий является защита от факторов внешнего воздействия, в том числе агрессивных сред. В этой связи, определены показатели изменения уровня защитных характеристик покрытий, нанесенных на материал, в частности цементно-песчаный раствор (ЦПР) (рис.2).



Рисунок 2 - Кубики, экспонированные в течение 7 дней (слева на право) в нейтральной (вода), щелочной (0,1н NaOH) и кислой (3% H₂SO₄) средах.

Определение защитных характеристик образцов осуществляли по приросту их массы после экспонирования в течение 7 суток в агрессивных средах [15]. В результате эксперимента, отмечено для всех сред увеличение уровня Δm за 3-е суток: 5, 7 и 9,5% в водной, щелочной и кислой среде, соответственно (рис. 3). При дальнейшем экспонировании наблюдается снижение интенсивности роста уровня Δm за 7 суток: до 6% (в водной среде), 7,8% (в щелочной) и 13,8% (в кислой).

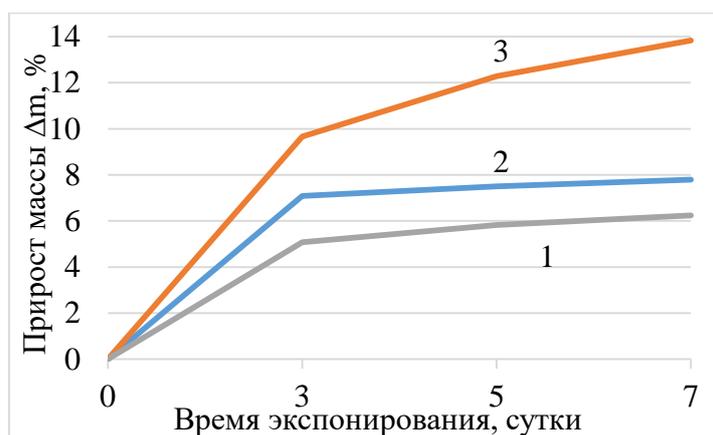


Рисунок 3 - Зависимость Δm ЦПР, защищенных покрытиями, от времени экспонирования в агрессивных средах : 1 – нейтральная среда(вода), 2 – щелочная среда (0,1н NaOH), 3 – кислая среда (3% H₂SO₄)

Таким образом, высокая дисперсность наполнителя предполагает возможность усиления межмолекулярных взаимодействий между пленкообразователем и наполнителем. Применение активированного шунгита в качестве наполнителя является целесообразным и перспективным способом повышения уровня технологических и эксплуатационных характеристик полифункциональных лакокрасочных покрытий.

Литература

1. Хазов П.А., Кожанов Д.А., Анущенко А.М., Сатанов А.А. Динамика строительных конструкций при экстремальных природных воздействиях: колебания, прочность, ресурс. Монография. Н.Новгород: ННГАСУ, 2022. 96 с.
2. Яковлева М.В., Фролов Е.А., Фролов А.Е. Строительные конструкции. Подготовка, усиление, защита от коррозии: учебное пособие. Самарский гос. арх.-строит. ун-т. Самара, 2010. 196 с.
3. Строганов В.Ф., Безчвертная И.В., Амельченко М.О. Исследование и разработка защитных и гидроизоляционных водно-дисперсионных полимерных покрытий // Изв. КазГАСУ -2012 -№2 (20), С. 200-206.
4. Stroganov V., Amel'chenko M., Vdovin E., Tabaeva R, Kraus E. Modification of Styrene-Acrylic Coatings with Carbon-Containing Shungite Filler // Lecture Notes in Civil Engineering (STTC 2021) -2021 -V.169, P. 269-278.
5. Абросимова Л.Ф., Шакирова О.Г. Антикоррозионный лакокрасочный материал на основе акриловых сополимеров // Евразийский Союз Ученых -2016 -№1-2 (22), С. 21-23.
6. Иващенко Ю.Г., Фомина Н.Н., Исмагилов А.Р. Анализ стирол-акриловых дисперсий как связующих для красок строительного назначения // Вестн. БГТУ им. В. Г. Шухова -2018 -№1, С. 6-11.
7. Бузько В.Ю., Иванин С.Н., Шуткин И.Ю. и др. Атомный состав, микроструктура и электромагнитные свойства микропорошка шунгита // Конденсированные среды и межфазные границы -2023 -Т.25(1), С. 3-13.

8. Ключникова Н.В., Пискарева А.О., Урванов К.А. и др. Влияние шунгита на эксплуатационные свойства полимерного композиционного материала // Вестн. БГТУ им. В. Г. Шухова. -2020 -№2, С. 96-105.
9. Мухаметрахимов Р.Х. Разработка радиозащитных шунгитосодержащих гипсоволокнистых облицовочных листов // Изв. КазГАСУ -2017 -№3(41), С. 224–231.
10. Строганов В.Ф., Рязяпов Ш.А. Сравнительная оценка эффективности и обоснование выбора помольных устройств для механоактивации минеральных наполнителей асфальтобетонных смесей // Изв. КазГАСУ-2013-№2 (24). С.273-280.
11. Stroganov V., Vdovin E., Amelchenko M., Tabaeva R. Performance characteristics of styrene-acrylic polymer compositions and coatings filled with dispersive components // Proceedings of STCCE. Int. Sci. Conf. on Socio-Technical Construct. and Civil Eng. -2022: Lecture Notes in Civil Engineering. Switzerland - 2022, С. 155-167.
12. Котенко Н.П., Павлова Н.П. Влияние дисперсности кальцитных наполнителей и их соотношения на показатели водоэмульсионных акриловых красок // Изв. ВУЗов Северо-Кавказск. регион. Технич. науки – 2018 - №1, С. 117-120.
13. Щербакова М.С., Шутилин Ю.Ф., Моисеев В.В. Влияние состава лакокрасочного материала на свойства покрытий // Вестн. ВГУИТ – 2013 - №1, С. 135-137.
14. Stroganov V.F., Amel'chenko M.O., Mukhametrakhimov R.K., Vdovin E.A., Tabaeva R.K. Increasing the adhesion of styrene–acrylic coatings modified by schungite filler in protection of building materials // Polym. Sci. D -2022. -V.15 - № 2, P. 162-165.
15. Методические рекомендации по определению свойств антикоррозионных защитных покрытий бетона – М.: НИИЖВ -1980. 83 с.

Приборы и методы тестирования самоклеящихся материалов

***К. А. Мелешко, А. А. Аширбекова (ashirbekova@likk.ru),
В. В. Шепелевич, А. Е. Гордиенко, А. П. Пушкарёва
ЛИКК***

К основным показателям качества самоклеящихся материалов относятся: адгезия, липкость, сдвиг под воздействием вертикальных нагрузок и температурная устойчивость. Для определения данных показателей в разное время разными организациями были разработаны методики испытаний, наибольшее распространение из которых получили методики следующих организаций: FINAT (European association for the self-adhesive label industry) – широко используются производителями этикеток и маркировки; ISO – (Международная ор-

ганизация по стандартизации) – распространены среди производителей самоклеящихся лент Европы; ASTM – (American Society for Testing and Materials) – международная организация, разрабатывающая и издающая добровольные стандарты для материалов, продуктов, систем и услуг – широко используются производителями самоклеящихся лент по всему миру; PSTC – (Pressure Sensitive Tape Council) – американский союз производителей липких лент.

Многие методики указанных организаций гармонизированы друг с другом и могут быть взаимозаменяемыми.

Измерение адгезии (Peel adhesion)

Измерение адгезии к стандартным поверхностям (сталь или стекло) проводят при отделении под углом отрыва 90° или 180° по методикам FTM-1, FTM-2, AFERA5001, ISO 29862, ASTM D3330/D3330M-04 и другим.

На величину сопротивления отрыва влияют состав адгезива, угол отрыва, материал основы ленты, время выдержки после прикатки, скорость отрыва, условия окружающей среды при кондиционировании образцов и проведении испытаний. Методиками установлены строгие пределы, при которых необходимо проводить испытания, поэтому испытательные лаборатории должны быть обеспечены системой контроля и регулирования климата или снабжены климатическими камерами. Так, например, определение адгезии по методике AFERA 5001 проводят при температуре $23 \pm 2^\circ\text{C}$ и относительной влажности $50 \pm 5\%$ [1].

Для определения адгезии используют адгезионные машины производителя испытательного оборудования ChemInstruments – AR-2000 или универсальные разрывные машины TT-2000 [3].

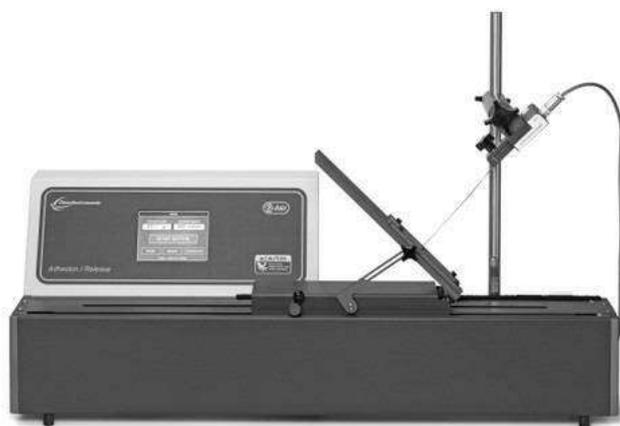


Рисунок 1 Прибор для определения адгезии AR-2000



Рисунок 2 - Универсальная разрывная машина ТТ-2000

Испытательное оборудование комплектуется различными тензометрическими датчиками.

Сущность метода заключается в измерении силы, необходимой для отклеивания тестируемого образца от стандартной поверхности под заданным углом с заданной скоростью (300 мм/мин).

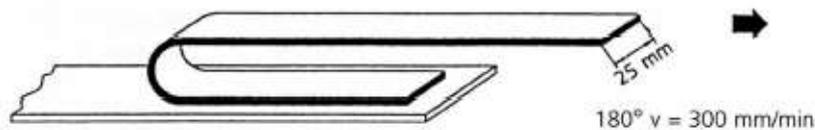


Рисунок 3 – Измерение адгезии под углом отрыва 180°

Измеряемая адгезия при 90° обычно меньше, чем адгезия при угле отрыва 180°, что позволяет измерять адгезию для материалов, которые имеют меньшую прочность на разрыв.

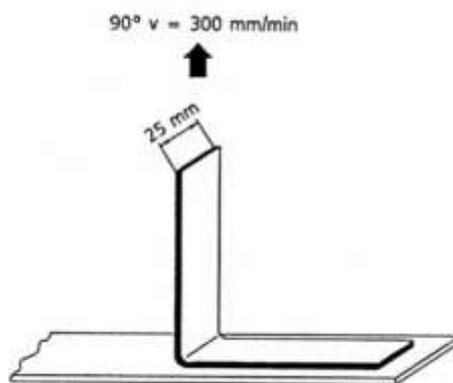


Рисунок 4 - Измерение адгезии под углом отрыва 90°

Измерение липкости

Липкость (Tack) – способность клея образовывать соединение с измеряемой поверхностью непосредственно после контакта при низком давлении.

Методы измерения липкости:

1) Липкость может быть измерена как сила сопротивления отделения единицы ширины ленты под углом 90° от стандартной поверхности, к которой эта лента была приклеена, под давлением не превышающим ее собственный вес (методики PSTC-5 или AFERA 4015).

2) Измерение липкости методом катящегося шарика (Rolling Ball Tack) PSTC-6. Это один из существующих способов определения способности адгезива к быстрому приклеиванию к другим поверхностям. Сущность метода заключается в измерении расстояния, которое пройдет стальной шарик по поверхности адгезива при заданном наклонной поверхностью и массой шарика ускорении.



Рисунок 5 - Установка Rolling Ball Tack Tester – RBT-100 от ChemInstruments выполняет требования методики PSTC-6 [2]

3) «Петлевая» липкость или «липкость петли» (Loop Tack) – наиболее распространенная методика оценки липкости самоклеящихся лент – может быть определена по методикам FTM-9 или PSTC-16. Величина «петлевой» липкости самоклеящихся материалов выражается как сила, требующаяся для отделения, при заданной скорости, петли материала (адгезивом наружу), который приведен в контакт со стандартной поверхностью, на определенной площади. Именно петлевая липкость позволяет определить начальное схватывание различных ламинатов и используется для оценки качества этикеток для автоматического оборудования.

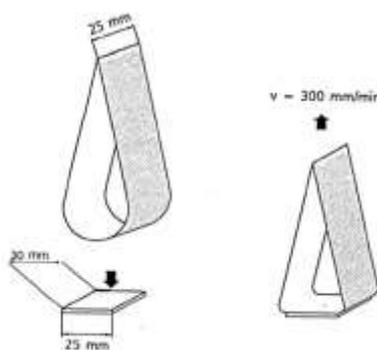


Рисунок 6 – Измерение петлевой липкости



Рисунок 7 - Прибор Loop Task 2000 (LT-2000) – используется для определения петлевой липкости самоклеящихся материалов [2]

Испытание статического сопротивления самоклеящихся лент на сдвиг (Shear adhesion)

Сдвиговая адгезия позволяет определить способность лент противостоять сдвиговым вертикальным нагрузкам, т.е. это способность самоклеящейся ленты оставаться приклеенной под воздействием постоянной силы действующей параллельно поверхности склеивания. Последовательность определения сдвиговой адгезии определены в методиках: FTM-8, AFERA 5012, ISO 29863 и другим. Сущность методики заключается в измерении времени до отклеивания образцов от стандартной поверхности под воздействием вертикальной нагрузки в 1000 г. Испытания также можно проводить и при повышенной температуре, в том числе и для определения температурной устойчивости лент.



Рисунок 8 - Испытательное оборудование для определения статического сдвига в т.ч. и при повышенных температурах SS-OS-30 [2]

Литература

Интернет-ресурсы

1. <https://afera.com/>
2. <https://www.cheminstruments.com/>

Высококонтрированные водные дисперсии акриловых сополимеров в клеевых технологиях

*С. В. Анисимова (anisimova-s@homa.ru),
С. М. Павликова, С. С. Головина, Е. А. Гуменникова
Компания Хома*

Неуклонно растет потребление водных полимерных дисперсий для задач соединений различных материалов (производство липких лент, защитных пленок, клеевых и герметизирующих материалов для строительства, ламинирование бумаги, картона и полиолефиновых слоев и т.д.). Для ряда технологических процессов нанесения клеевых составов и их сушки требуется обеспечение содержания полимера в водной дисперсии выше 50% [1].

Достигнуто получение высококонтрированных продуктов методом эмульсионной полимеризации следующими приемами:

- полимеризацией с параллельной дозировкой мономеров и инициаторов при обеспечении коллоидной устойчивости за счет выбора поверхностно-активных веществ анионного и неионогенного вида и их соотношений [2];

- получением дисперсных частиц с бимодальным распределением при дробной подаче поверхностно-активных веществ в ходе синтеза;

- проведением процесса полимеризации в присутствии водорастворимых полимеров, выступающих в качестве дополнительных стабилизаторов адсорбционных слоев в гетерофазной системе;

- использованием затравочного сополимера иного состава при его введении в реакционную систему в качестве зародышеобразователя для укрупнения дисперсных частиц.

В ходе исследований установлены возможности управления адгезионными и когезионными свойствами клеевых соединений путем оптимизации состава сополимеров при выборе соотношения акриловых мономеров (метилакрилат, бутилакрилат, 2-этилгексилакрилат, метилметакрилат, бутилметакрилат), а также введением мономеров с функциональными группами, обеспечивающие направленное формирование структуры и размера полимерных частиц.

Изучено регулирование реологических параметров дисперсий при варьировании содержания карбоксильных групп и рН водной фазы.

Выявлены закономерности влияния дополнительного использования полиизоцианатных и азиридиновых отвердителей в рабочих клеевых композициях на достигаемую прочность в соединениях, в том числе и при мониторинге состояния склейки во времени и температурных воздействиях.

Контроль свойств водных дисперсий и структуры сополимеров осуществлялся методами гравиметрии, потенциометрии, динамического рассеивания света, газо-жидкостной хроматографии, дифференциально-сканирующей калориметрии, вискозиметрии. Оценка прочности клеевых соединений произведена по специально разработанным методикам, аттестованным по результатам метрологической экспертизы.

Разработаны рецептуры стабильных составов водных дисперсий с содержанием нелетучих веществ от 52% до 65% для акриловых сополимеров, сополимеров акрилатов со стиролом и сополимеров акрилатов с винилацетатом.

Проведены опытно-промышленные и серийные наработки материалов с использованием высококонцентрированных клеевых дисперсий на технологических линиях различных предприятий, оценены потребительские свойства получаемых продуктов.

Созданы рецептуры наполненных составов (клеи, мастики, герметики) строительного назначения и налажено их производство.

В настоящее время на основном и опытном производстве ООО «Компания Хома» на доступном сырье реализуется многотоннажный выпуск более 10 видов высококонцентрированных полимерных дисперсий марок homacryl, успешно применяемых в клеевых технологиях.

Литература

1. Ключин Е. С., Левачев С. М., Грицкова И. А., Прокопов Н. И. Реологические свойства концентрированных полиакриловых дисперсий, полученных методом гетерофазной полимеризации // Пластические массы - 2014 - № 7-8, С. 22-25.

2. Тюлькина И. С., Ключин Е. С., Ширшин К. В., Матюшина Н. Ю. Получение высококонцентрированных гидроксилсодержащих полимерных дисперсий на основе бутилакрилата методом эмульсионной полимеризации // Журнал прикладной химии - 2014 - Т. 87 - № 3, С. 383-388.

Разработка двухкомпонентных бессольвентных полиуретановых клеев для гибкой упаковки

*В. В. Соколова (sokolova-v@homa.ru), Н. А. Давыдова, К. В. Ширшин
Компания Хома*

Гибкая упаковка находит широкое применение во многих отраслях промышленности. Она используется как для упаковки пищевых продуктов, так и непродовольственных товаров (бытовая химия, табачные изделия и т.д.). В зависимости от области применения гибкая упаковка производится из различных типов ламинатов, которые могут быть многослойными (состоящими только из слоев синтетических полимеров) или комбинированными (состоящими из слоев различного типа материалов, например, бумаги, фольги).



Рис. 1. Варианты гибкой упаковки

В основном выпускаются ламинаты, которые включают барьерные слои из полиэтилентерефталатной пленки (ПЭТ) и биаксиально-ориентированной полипропиленовой пленки (БОПП), которые в целом занимают около 50 % рынка в нашей стране.

До последнего времени самыми крупными поставщиками клеев для гибкой упаковки на российский рынок были Henkel (Германия), С.О.И.М (Италия), DOW (США) и Sun Chemical (Италия).

Сейчас им на смену быстрыми темпами приходят китайские, турецкие и индийские производители. Хотя качество этих клеевых материалов заметно хуже, чем у европейских и американских компаний, в условиях образовавшегося дефицита они находят применение у потребителей.

В связи с этим Компания Хома, имеющая компетенции в разработке и производстве полиуретановых клеев, приняла решение о разработке собственных рецептур клеевых материалов для гибкой упаковки.

Существуют различные технологии ламинирования: «сухая» (с применением растворенных адгезивов), «мокрая» (при нанесении водно-дисперсионных клеев), бессольвентная (с использованием клеев, не содержащих растворителей) и на основе клеев-расплавов.

Наибольшее распространение получили «сухая» и бессольвентная технологии, при использовании которых предполагается работа с одно- или двухкомпонентными полиуретановыми адгезивами. Наибольшую популярность имеют двухкомпонентные бессольвентные полиуретановые клеи, обладающие большей универсальностью при склеивании материалов различной природы. Именно с разработки этого типа клеев и была начата работа.

Двухкомпонентные полиуретановые клеи состоят из компонента «А», представляющего собой преполимер, содержащий, как правило, от 10,0 до 16,5% изоцианатных групп и компонента «В» - полиола. В ходе работы изучено влияние природы и молекулярной массы простых и сложных полиэфиров, изоцианатов на свойства полиуретановых клеев для гибкой упаковки.

Получена линейка клеев, содержащих в качестве преполимера (компонент «А») как продукт взаимодействия мономерного дифенилметандиизоцианата, так и модифицированного карбодиимидом, с различным набором простых и сложных полиэфиров. Характеристики двухкомпонентных полиуретановых клеев, разработанных Компанией Хома, представлены в таблице.

Таблица 1 - Характеристики двухкомпонентных полиуретановых клеев

Характеристики	Клеи Компании Хома	Клеи-аналоги
Динамическая вязкость компонента «А» (40 ± 0,5°C), мПа·с	400 - 4000	800 - 4500
Содержание NCO-групп, %	10,5-16,5	10,5-16,5
Динамическая вязкость компонента «В» (40 ± 0,5°C), мПа·с	300 - 900	400 - 1300
Соотношение А : В	100 : 45÷70	100 : 45÷70
Динамическая вязкость, «А+В» (40 ± 0,5°C), мПа·с	350 - 1700	800 - 3500
Жизнеспособность, мин (40 ± 0,5°C)	40 - 60	45 - 60
Прочность при расслаивании, Н/м		
БОПП / БОПП (толщиной 30 мкм)	разрыв подложки	от 57 до разрыва подложки
ПЭТ / ПЭТ (толщиной 25 мкм)	разрыв подложки	8 - 260
Стерилизация (кипячение) «вода»/«соус»	выдерживает/ выдерживает	выдерживает/ выдерживает

Полученные опытные образцы клеев прошли положительные предварительные испытания у потенциальных потребителей.

Нитрозоарены - модификаторы цианакрилатных клеев

О. Р. Ключников^{1,2} (olegknitu@ya.ru), Н. А. Храмов²,

Я. О. Ключников¹,

*¹Олепластика, ²Казанский национальный
исследовательский технологический университет*

Цианакрилатные клеи находят все более широкое применение в промышленности, медицине, криминалистике и в быту. Способность к анионной полимеризации за несколько секунд в присутствии следов воды делает цианакрилаты уникальным классом «супер» клеев.

Наибольшее распространение получили композиции на основе тоннажно производимого этил-2-цианакрилата (ЭЦА), который характеризуется сравнительно низкой термо- и гидростабильностью.

Нами были опробованы в качестве модификаторов ЭЦА ряд моно- ди-, тринитрозоаренов, из которых наиболее эффективными оказались 1,3,5-тринитрозобензол (ТНБ), 2,4,6-трихлорнитрозобензол (ТХНБ), полимерный пара-динитрозобензол (ПДНБ).

На рисунке 1 показано изменение прочности при отрыве склеенных алюминиевых «грибков» ЭЦА-составами от времени выдержки при 130°C.

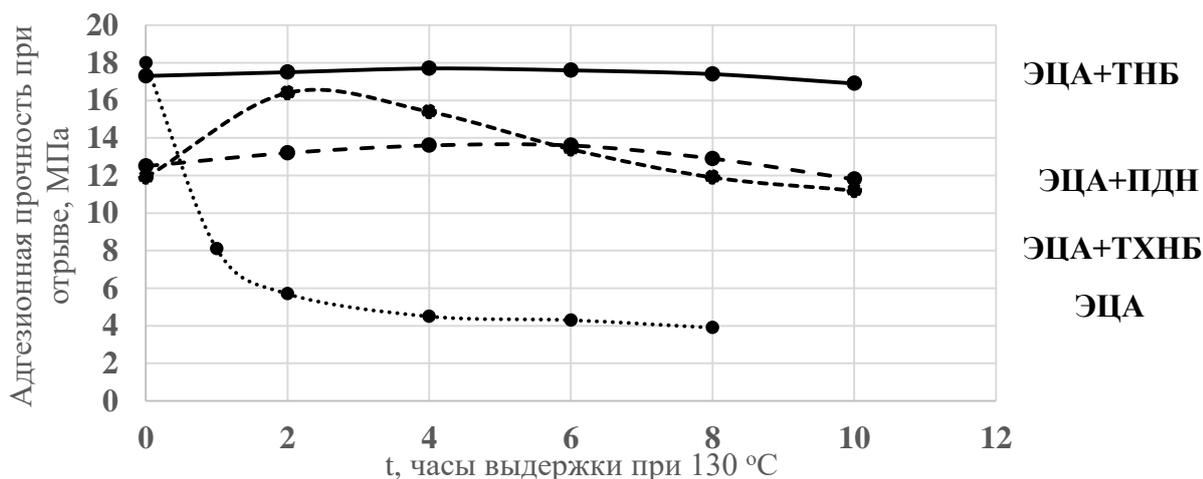


Рисунок 1 – Изменение прочности при отрыве склеенных алюминиевых «грибков» от времени выдержки ЭЦА-составов при 130°C

На рисунке 2 показано изменение прочности при сдвиге склеенных алюминиевых пластин ЭЦА-составами от времени выдержки при комнатной температуре.

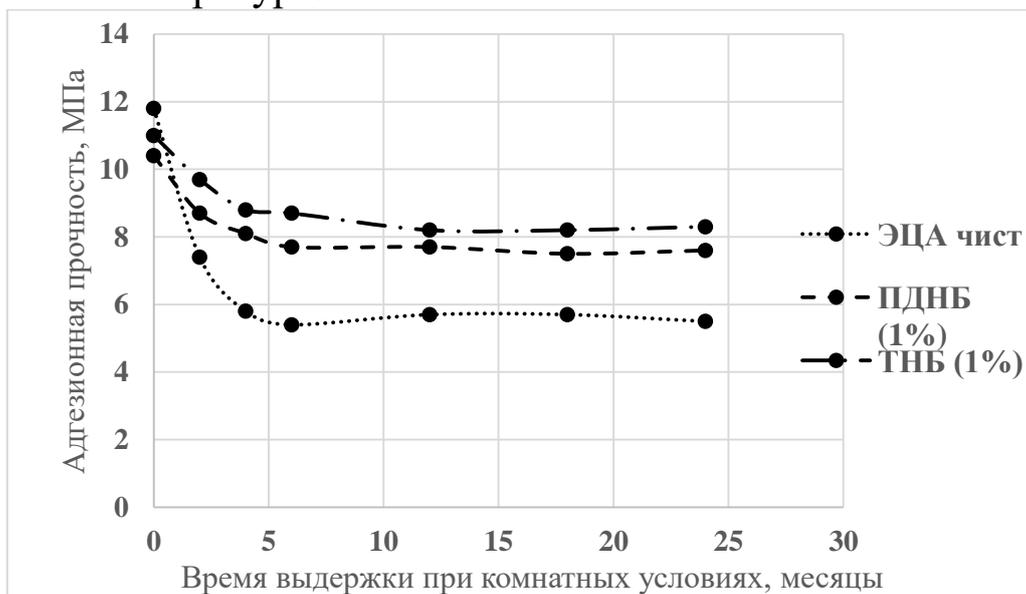
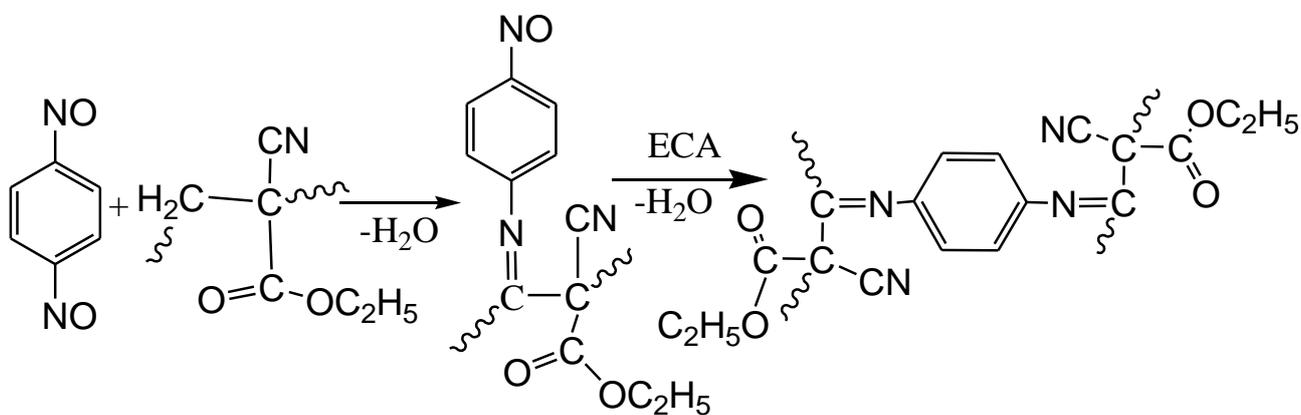


Рисунок 2 – Изменение прочности при сдвиге склеенных алюминиевых пластин от времени выдержки ЭЦА составов при комнатной температуре

Исследование элементного состава продукта реакции ЭЦА с ПДНБ в соотношении 2 к 1 показало рост содержания азота с 10 до 16 %. Продукт реакции поли-ЭЦА с ПДНБ в растворе хлороформа, показывает пик поглощения в области 343 нм, что соответствует области поглощения азометиновых соединений.

В общем, реакцию модификации цианакрилатов нитрозоаренами можно представить взаимодействием Ar–NO групп с метиленовым фрагментом основной цепи (поли)цианакрилата на первых стадиях как полимераналогичное превращение, на последующих как сшивка макромолекул:



Новые термоотверждаемые олигоимиды с концевыми пропаргильными группами

*А. А. Кузнецов (kuznetsov@ispm.ru), В. С. Боченков,
А. И. Рыжков, Т. И. Колесников
Институт синтетических полимерных материалов
им. Н.С. Ениколопова РАН*

Синтезированы две серии новых ароматических термореактивных олигоимидов (РОИ) с концевыми пропаргильными группами (РОИ-П), отверждающихся без выделения летучих с получением трехмерно сшитых термостойких полиимидов [1].

Синтез РОИ-П осуществляли разработанным ранее в ИСПМ РАН методом одностадийной каталитической полициклоконденсации в т.н. «активной» среде - расплаве бензойной кислоты при 140°C. Для введения в олигомеры концевых пропаргильных групп использовали 4-(пропаргилокси)анилин (АПР).

Олигоимиды серии I, имеющие строение АПР-ДА-АПР, получали конденсацией АПР с диангидами ароматических тетракарбоновых кислот (ДА) в соотношении 2:1(мол). Для получения РОИ-П серии II, имеющих строение АПР-ДА-ДАм-ДА-АПР, использовали ароматический диамин (Дам), ДА и АПР в соотношении 1:2:2. В качестве ДА использовали оксидифталевый диангидрид, диангидрид 2,2-бис{(3,4-дикарбоксифенокси)-фенил]пропана 2,2-гексафторпропилен дифталевый ангидрид. В качестве диамина использовали 2,2-бис-(4-аминофеноксифенил)пропан.

Структуры всех синтезированных диимидов и олигоимидов подтверждены методами ИК- и ЯМР-спектроскопии. В ИК-спектрах конечных продуктов имеются полосы поглощения, характерные для колебаний $\equiv\text{C}-\text{N}$ и $\text{C}\equiv\text{C}$ связей в области 3280 и 2120 cm^{-1} , соответственно. Образование имидных циклов доказано наличием типичных полос поглощения $\text{C}=\text{O}$ групп имидного цикла в области 1778 и 1724 cm^{-1} , а также полос 1360 и 745 cm^{-1} , характерных для колебаний $\text{C}-\text{N}$ связи имидного цикла.

Синтезированные РОИ растворимы в ацетоне, хлороформе, ТГФ. Некоторые РОИ-П и при первом нагревании превращаются в низковязкие расплавы (динамическая вязкость от 10-100 Па·с) и имеют широкое температурное «технологическое окно». Отверждение наблюдается в области 280-320°C.

Предполагаемый механизм отверждения включает образование промежуточного хроменого цикла, что подтверждается появлением характерной полосы поглощения валентных колебаний C=C в области 1619 см^{-1} и колебаний O-CH₂ группы во фрагменте циклического эфира 887 см^{-1} .

Для отдельных представителей РОИ-П серий I и II изучена кинетика процесса отверждения по данным ДСК, записанным при разных скоростях нагрева. Обработка данных проведена по методам Озавы и Фридмана. С использованием программного пакета MapleTM проведено математическое моделирование процесса отверждения РОИ-П; определены коэффициенты уравнений, адекватно описывающих процесс отверждения в динамическом режиме. В изотермическом режиме полная сшивка РОИ-П заканчивается за 1 час при 300° С.

Термическая и термоокислительная стабильность сшитых полиимидов исследована методом ТГА. Значения 10%-ной потери массы РОИ-П на воздухе превышают 500°С. После отверждения у всех полимеров отсутствует растворимость в органических растворителях, таких как хлороформ, ДМФА, ДМСО, N-МП. Синтезированные олигомеры могут быть использованы в качестве высокотемпературных адгезивов и связующих.

Литература

1. Kolesnikov T. I., Orlova A. M.... Kuznetsov A. A. et al. New imide-based thermosets with propargyl ether groups for high temperature composite application // Polymer – 2022 – V. 254, P. 125038.

Работа поддержана грантом РФФ 22-23-01173. Экспериментальные исследования выполнены с использованием приборной базы ЦКП ИСПМ РАН.

Влияние поверхностно-активных веществ на поверхностные и адгезионные свойства клеевых композиций на основе бутадиен-нитрильных каучуков

***М. Д. Козорез¹ (barnakros@mail.ru), С. В. Котова¹,
Л. Р. Люсова¹, А. Е. Чалых², А. В. Шапагин²***

***¹ Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова
² ИФХЭ им. А. Н. Фрумкина РАН***

Адгезия - сложный комплекс физико-химических явлений, в основе которых лежит молекулярное взаимодействие приведенных в контакт разнородных материалов. Это взаимодействие вызывает

уменьшение свободной энергии системы. Опираясь на такие термодинамические понятия, как свободная поверхностная энергия и поверхностное натяжение, можно описать некоторые этапы адгезионного взаимодействия, например смачивание адгезивом поверхности субстрата.

Изучение смачивания представляет интерес, т. к. позволяет выявить сродство адгезива к субстрату, сравнивать молекулярные силы, действующие в различных системах адгезив - субстрат [1-3].

Опираясь на полученный ранее опыт, авторы провели ряд экспериментов по оценке поверхностных свойств клеевых пленок. Для этого была разработана методика оценки указанных свойств с помощью тензиометра ОСА 15ЕС, позволяющая использовать различные математические методы обсчета геометрии капли и определение ключевых характеристик исследуемых жидкостей [4, 5]. Для определения составов сосуществующих фаз и коэффициентов взаимодиффузии был использован интерференционный микрометод.

В основу метода заложено явление многолучевой интерференции от двух поверхностей стеклянных шлифованных пластин, образующих между собой небольшой угол ($\theta \leq 2^\circ$). Внутренние поверхности стёкол покрыты слоем полупрозрачного металла с высоким показателем отражения [6].

В качестве объектов исследования использовались различные неионогенные поверхностно-активные вещества, отличающиеся структурой и свойствами. В качестве основы для базового клея использовался бутадиен-нитрильный каучук с содержанием нитрильных групп 26-28%, также композиция содержала: оксиды металлов, белую сажу и смолы, растворитель [4, 7, 8].

В работе приводятся результаты исследований по оценке поверхностных свойств клеевых композиций и сравнительная оценка влияния структуры ПАВ на определяемые характеристики, а также делается вывод об эффективности использования ПАВ в качестве модификатора в адгезионных композициях.

Литература

1. Берлин А.А., Басин В.Е. Основы адгезии полимеров -М.: «Химия» -1974, 392 с.
2. Вильнав Ж.-Ж. Клеевые соединения (пер. с франц.) М.: Техносфера - 2007, 384 с.
3. Поциус А. Клеи, адгезия, технология склеивания. 2-ое изд. (пер. с англ.) СПб.: Профессия -2016, 384 с.

4. Веселовский Р.А. Регулирование адгезионной прочности полимеров: монография. Киев.: Наукова думка -1988, 175 с.

5. Козорез М.Д. Котова С.В., Люсова Л.Р., Покидько Б.В. Влияние малых добавок ПАВ на адгезионные свойства клеевых композиций, на основе бутадиен-нитрильных каучуков // Тез. докл. XXVII науч.-практич. конф. «Резиновая промышленность: сырье, материалы, технологии» -2022, С. 47–49.

6. Малкин А.Я., Чалых А.Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения // М.: «Химия» -1979, 304 с.

7. Котова С.В., Люсова Л.Р., Глаголев В.А. и др. Промоторы адгезии для эластомерных клеевых композиций холодного отверждения // Промышленное производство и использование эластомеров – 2009 – № 2-3, С. 9–11.

8. Котова С.В., Люсова Л.Р., Попов А.А. и др. Адгезионные композиции холодного отверждения на основе бутадиен-нитрильного каучука и хлорполимеров // Каучук и резина – 2009 – №4, С. 29–32.

Новые эпоксиуретановые композиции с повышенной эластичностью для различных сфер использования

*Н. П. Безруков¹ (bezrukov@ips.ac.ru), Ю. Ю. Яковлев¹,
С. В. Антонов¹, Н. П. Короткова²*

*¹Институт нефтехимического синтеза
имени А. В. Топчиева РАН, ²НПП «Макромер»*

Эпоксидные олигомеры (ЭО) или смолы (ЭС) - один из наиболее известных и широко используемых классов реакционноспособных олигомеров. Отвержденные ЭС и изделия на их основе обладают высокими прочностными характеристиками и жесткостью, но они недостаточно гибкие, а также имеют невысокую устойчивость к знакопеременным, ударным нагрузкам и отличаются не всегда достаточной адгезионной прочностью. Для устранения указанных недостатков используются различные способы эластификации, в том числе и химическая модификация полимерной цепи более гибкоцепными уретановыми фрагментами, что позволяет совместить положительные качества эпоксидных и уретановых матриц. В настоящее время наиболее перспективным представляется неизоцианатный метод получения такого рода сополимеров (эпоксиуретанов (ЭУ)), заключающийся в совместном отверждении эпоксидных и эфирциклокарбонатных (ЭЦК) олигомеров аминными отверждающими агентами. Известны исследования [1, 2], в которых установлено, что введение в состав отверждаемой эпоксидной композиции трифункциональных ЭЦК приводит к значительному росту эластич-

ности (ударной прочности) при сохранении прочностных свойств композитов на их основе.

Однако остается практически не изученным вопрос о создании ЭУ компаундов, обладающих повышенной, практически резиноподобной эластичностью, отличными адгезионными свойствами и герметизирующей способностью к различным твердым и гибким субстратам и способных найти свое практическое применение в качестве эластичных и универсальных клеев и герметиков, а также гибких композитов, например, гибких печатных плат.

Для решения поставленных задач было проведено исследование влияния комбинации моно-, ди- и трифункциональных ЭЦК на упруго-эластические и адгезионные свойства эпоксидных олигомеров.

Модифицирование эпоксидиановой смолы КДА-2 («Суперпласт», Россия) осуществляли с помощью трициклокарбонатпропилового эфира полиоксипропилентриола (торговая марка Лапролат 803, НПП «Макромер»), циклокарбонатпропилового эфира 2-этилгексанола (торговая марка Лапролат 301, НПП «Макромер») и специально синтезированного для этих целей дициклокарбонатпропилового эфира полиоксипропилендиола. В качестве отвердителей были взяты триэтилентетрамин (ТЭТА) и полиэтиленполиамин (ПЭПА) («Суперпласт», Россия). ЭУ-композиции получали смешением указанных ЭО и ЭЦК компонентов, в полученные смеси добавляли стехиометрические количества аминов. Гибкие композиты получали методом прямого прессования, используя стеклоткань ЭЗ-62П. Адгезионную прочность при сдвиге к различным подложкам, прочность при растяжении композитов определяли на разрывной машине И1140М (Россия).

В качестве объектов сравнения клеев были использованы клей 88-НТ (АО «Петрохим», Россия), полиуретановый эластичный клей («Анлес», Россия); для гибких пластиков – пленки из полиэтилентерефталата и полиимида.

Установлено, что при определенных соотношениях три-, ди- и монофункциональных ЭЦК в составе композиций удалось достигнуть значительного, а для ряда субстратов - кратного увеличения адгезионной прочности склеенных ими подложек по отношению к образцам сравнения. Так, например, прочность комбинации «резина/резина» у ЭУ-композиций в 4 раза больше, чем в случае с клеем 88-НТ. При использовании ЭУ-композиций в качестве связующего для гибких композитов также удалось получить лучшие результаты в сравнении с ПЭТФ и полиимидными пленками.

Авторами этого исследования высказан ряд предположений о природе наблюдаемой высокой эластичности ЭУ-композиции и возможностей регулирования свойств получаемых материалов.

Литература

1. Вялов А. И. Эпоксидные эластичные клеи для изделий, используемых в условиях космического пространства: дис. канд. хим. наук – Москва. 2022 –159 с.

2. Куприянова Е. В. Разработка композитов с повышенной ударной стойкостью на основе модифицированного эпоксиретанового связующего: автореф. дис. канд. хим. наук – Москва. 2023. – 18 с.

УФ-отверждаемые полимерные материалы со специальными свойствами

***О.А. Синеокова (sineokova@nicr.ru), О.С. Сивохина, Н.А. Бондаренко
НИИ полимеров***

УФ-отверждаемые покрытия, адгезивы и композиции различного назначения находят широкое применение в современной технике. Достоинствами этого способа отверждения являются безотходность технологии, высокая производительность процесса, экономное расходование электроэнергии, возможность автоматизации процесса. С экологической точки зрения, важным преимуществом УФ-отверждения является минимальное воздействие на окружающую среду за счет отсутствия растворителей.

Одним из сегментов применения УФ-отверждаемых композиций является их использование в качестве защитно-упрочняющих покрытий оптических волокон. В настоящее время самой высокой пропускной способностью среди всех существующих средств связи обладает кварцевое оптическое волокно (ОВ).

При изготовлении кварцевого волокна с целью его защиты от световых потерь, микроизгибов и воздействия окружающей среды волокно покрывают двумя защитно-упрочняющими покрытиями (первичным - низкомолекулярным и вторичным - высокомолекулярным), которые наносятся непосредственно при вытяжке волокна в едином технологическом процессе.

С этой целью применяют жидкие акри-латные композиции, которые в течение секунд отверждаются при УФ-облучении. Следует отметить, что для ОВ различного назначения применяются покрытия, к которым предъявляются специальные требования.

В НИИ полимеров разработаны оригинальные рецептуры защитно-упрочняющих полимерных покрытий серии Квант, имеющие в своем составе разнообразные акриловые олигомеры, мономеры, фотоинициаторы, адгезионные и модифицирующие добавки, обеспечивающие комплекс необходимых свойств, некоторые из которых представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Свойства УФ-отверждаемых полимерных покрытий

Наименование показателя	Пара Квант-408/409		Пара Квант-410/411	
	408	409	410	411
Динамическая вязкость при 25°C, мПа·с,	4800	5500	7000	5700
Показатель преломления жидкого состава, η^{23}	1,487	1,518	1,473	1,519
Показатель преломления отвержденного полимера, η^{23}	1,500	1,539	1,483	1,540
Усадка, % (расчетная [1])	2,2	3,4	2,0	3,5
Модуль упругости при растяжении при относительной деформации 2,5%, МПа	1,2	500	2,0	700
Относительное удлинение при разрыве, %	120	12	200	12
Предел прочности при растяжении, МПа	1,4	30	2,0	38
Влагопоглощение (6 сут, 35°C, 95% влажн.), %	1,1	1,4	1,0	1,4
Поверхностное натяжение, мН/м	33	23	32	22
Температура стеклования, °С (ДСК)	-36	49	-61	48
Температура пика на кривой тангенса угла механических потерь (ДМА), °С	-20	67	-60	56
Доза УФ-облучения для достижения 95% степени отверждения (фото-ДСК), Дж/см ²	0,8	0,3	1,0	0,3

Разработанные УФ-отверждаемые акрилатные композиции Квант - 408/409 нашли применение в кварцевых световодах, используемых при производстве оптического кабеля для изделий специальной техники, а защитно-упрочняющие полимерные покрытия Квант-410/411 применяются при создании волоконно-оптических гироскопов, обеспечивая сохранение их функциональных характеристик в диапазоне температур от минус 55 до плюс 40°C.

УФ-отверждаемые материалы нашли широкое применение в качестве адгезивов для склеивания оптического волокна, светофильтров

и поляроидов, оптических деталей из кристаллов, поляризационных призм, при вклейке линз, а также при соединении разнородных материалов, один из которых пропускает УФ-излучение.

Ранее в НИИ полимеров был разработан клей Квант-401, который нашел применение для приклеивания пластины зеркала заднего вида на лобовое стекло автомобиля АО «АВТОВАЗ». Новыми разработками в номенклатуре фотоотверждаемых клеев являются оптические клеи на основе (мет)акриловых олигомер-мономерных систем, отличающиеся высокими оптическими, физико-механическими и адгезионными характеристиками (таблица 2).

Таблица 2 – Свойства УФ-отверждаемых клеев

Наименование показателя	Квант-501	Квант-502	Квант-501М
Динамическая вязкость, мПа·с	5000	1500	4800
Показатель преломления неотвержденного адгезива, n_D^{25}	1,495	1,482	1,496
Показатель преломления отвержденного адгезива, n_D^{25}	1,521	1,501	1,521
Твердость по Шору D	85	70	80
Твердость по Шору D после выдержки образцов в кипящей воде 2 ч	-	51	-
Влагопоглощение, %	1,8	1,0	1,6
Усадка, % (расчетная [1])	3,9	3,7	3,9
Относительное удлинение при разрыве, %	5	70	7
Модуль упругости при относительном удлинении 2,5%, МПа	830	270	750
Предел прочности при растяжении, МПа	60	25	55
Прочность при отрыве стекло/сталь, МПа	20	19	19
Прочность при отрыве стекло/стекло, МПа	15	18	15
Прочность при отрыве стекло/металл при +70°C, МПа после выдержки при +70°C 1 ч	11	18	12
Прочность при отрыве стекло/стекло при -40°C, МПа, после выдержки при -40°C 1 час	10	16	10
Прочность при отрыве стекло/сталь, МПа после выдержки при 150°C (3 сут)	26	26	26
Прочность при отрыве стекло/сталь, МПа после выдержки при -50°C (3 сут)	14	20	16

Представленные адгезивы обладают высокой скоростью отверждения и светопропусканием в видимой части спектра выше 90%. Квант-501 и Квант-502 работают в диапазоне длин волн 240-300 нм и обеспечивают отсутствие пожелтения клеевого слоя в конечном изделии. Квант-501М за счет оригинальной иницирующей системы имеет более широкий диапазон поглощения и позволяет использовать в работе в качестве источников излучения не только ртутные лампы, но и светодиодные лампы с длиной волны 365 нм. Разработанные адгезивы нашли применение на предприятиях приборостроения в качестве замены импортных клеевых материалов.

Известно, что технология УФ-отверждения базируется не только на реакциях радикальной полимеризации (с раскрытием двойной углерод-углеродной связи), но и ионной (в основном, катионной) полимеризации. Эпоксидные мономеры формируют полимер при раскрытии оксиранового кольца в присутствии катионных фотоинициаторов, которые под воздействием УФ-облучения выделяют кислоты Льюиса/Бренстеда, собственно и начинающие реакцию полимеризации [2]. Фотоинициаторы катионной полимеризации весьма разнообразны. К ним относятся ароматические ониевые соли элементов VI-группы, diazonиевые соли, диарилгалониевые соли и другие [3].

Преимуществом катионно-отверждаемых фотополимерных композиций является отсутствие ингибирования отверждения кислородом воздуха и возможность последующего отверждения после исключения УФ-облучения. Как правило, линейная усадка отвержденных эпоксидных композиций значительно меньше акриловых, что является необходимым условием для сохранения геометрии изделия.

В этой области нами проведены исследования по созданию адгезивов УФ-отверждения на основе эпоксидных материалов для получения конечных продуктов с комплексом заданных свойств, в результате которых созданы композиции с высокой температурой стеклования (рис.).

Из рисунка видно, что композиция на основе циклоалифатической смолы и твердых эпоксидных смол (кривая 1) имеет высокую температуру стеклования после дополнительного прогрева после УФ-облучения ($T_{tg\delta}=177^{\circ}\text{C}$). Введение небольшого количества совместимой с эпоксидной частью акрилатной составляющей с соответствующей иницирующей системой позволяет провести быструю фиксацию склеиваемых материалов на начальном этапе УФ-облучения. Однако, температура стеклования после дополнительного термоот-

верждения при этом снижается приблизительно на 10°C (кривая 2), что не является критичным для определенных областей применения.

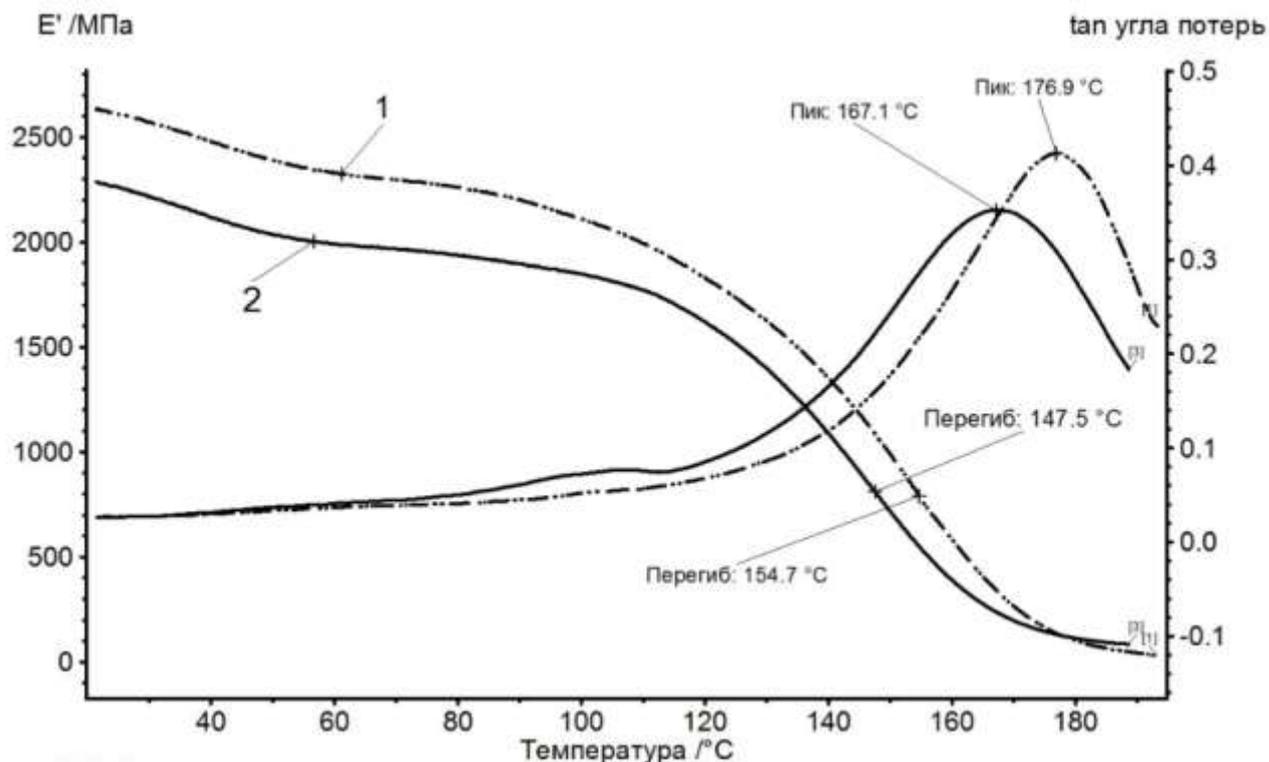


Рисунок – Вязко-упругие характеристики клеевых композиций на основе 1 – циклоалифатической смолы; 2 – циклоалифатической смолы с акрилатной составляющей

Таким образом, НИИ полимеров постоянно расширяет ассортимент УФ-отверждаемых материалов, что позволяет решать многочисленные задачи по импортозамещению и разрабатывать новые материалы по техническим требованиям заказчиков.

Литература

1. Аверина Л. М., Милявский Ю.С. Рефрактометрический метод определения усадки полимеров при УФ отверждении // Оптич. ж. 2004 - Т. 71 -№ 2, С. 63-64.
2. Грищенко В. К., Маслюк А. Ф., Гудзера С. С. Жидкие фотополимеризующие композиции. Киев: Наукова думка, 1985. 208 с.
3. Чурсова Л. В., Панина Н. Н., Гребенева Т. А., Кутергина И. Ю. Эпоксидные смолы, отвердители, модификаторы и связующие на их основе. Санкт-Петербург: Профессия, 2020. 576 с.

Аппараты вихревого слоя – новое оборудование для изготовления клеев

*М. А. Карп (МАК2705@bk.ru), С. А. Серегин, В. А. Войтович
Национальный исследовательский Нижегородский
государственный университет им. Н.И. Лобачевского*

Современные клеи представляют собой преимущественно дисперсии твердых частиц-наполнителей в жидком связующем. Изготовление клеев сводится к смешиванию этих составных частей. Осуществляется оно в традиционных аппаратах-смесителях, иногда под воздействием ультразвука.

Фундаментальным недостатком этих способов является то, что изготовление клеев производится с использованием наполнителей, приготовленных отдельно от связующего. В то же время, известно, что если доизмельчать частицы наполнителей непосредственно в связующем, то к нативной поверхности, образующейся при этом, проявляется более высокая адгезия и клеевые соединения с использованием таких клеев становятся более прочными.

Предлагаемый авторами для изготовления клеев аппарат вихревого слоя (АВС) как раз способен и смешивать компоненты, и доизмельчать твердые частицы.

АВС представляет собой устройство, состоящее из двух основных узлов: рабочей камеры и источника вращающегося электромагнитного поля (ЭПМ). Рабочая камера представляет собой трубу заданного диаметра, изготовленную из немагнитного материала. В эту трубу помещают рабочие тела – цилиндрики, изготовленные из ферромагнитного металла, в нее загружают также компоненты клея. Под действием вращающегося ЭПМ содержимое трубы приходит в интенсивное хаотическое движение, образуя, в буквальном смысле, вихрь.

В образованном вихре между рабочими телами и частицами наполнителей происходит множество соударений, причем, в отличие от того, на что «способен» обычный смеситель, здесь реализуются всевозможные виды энергетических воздействий: удар, истирание, кавитация, даже электролиз, если имеется вода.

В этом состоит преимущество аппаратов вихревого слоя, перед традиционными смесителями.

АВС был использован для получения поливинилацетатного клея с наполнителем кварцем.

Одновременно с диспергированием кварца производилось пластифицирование поливинилацетатной дисперсии дибутилфталатом. Установлено, что скорость получения клея с заданными параметрами возросла в шесть раз.

Влияние кардового сополимера полисульфона на свойства эпоксидных полимеров

Е. В. Хохлова¹, И. Ю. Горбунова¹(giy161@yandex.ru),

С. В. Полунин¹, Н. И. Лукашов¹, А. В. Шапагин²

¹РХТУ им. Д. И. Менделеева, ²ИФХЭ им. А. Н. Фрумкина РАН

Эпоксидные олигомеры - это одни из наиболее важных терморезактивных связующих, которые широко используются в качестве матрицы для конструкционных материалов (КМ) в аэрокосмической и электронной промышленности, а также при производстве клеев и герметиков, благодаря низкой стоимости, простоте переработки, стабильности размеров и превосходной химической стойкости [1]. Однако применение эпоксидной смолы ограничено из-за ее хрупкости, связанной с глобулярной структурой при высокой степени отверждения [2]. В последнее время изучают свойства смесей реактопластов с теплостойкими термопластами, например, полисульфоной природы [3]. Основное достоинство таких биполимерных матриц заключается в обеспечении повышения вязкости разрушения и трещиностойкости материала с одновременным повышением температуры стеклования и эластичности [4]. Термопласты изначально смешиваются с эпоксидной смолой, а затем во время отверждения происходит разделение фаз, обусловленное снижением термодинамической совместимости ввиду нарастания молекулярной массы эпоксидного олигомера вследствие образования сетки химических связей. При содержании 20 масс. ч. термопласта на 100 масс. ч. эпоксидного олигомера, как правило, наблюдается некоторое снижение физико-механических характеристик и теплофизических свойств армированных КМ ввиду резкого повышения вязкости связующего, и как следствие ухудшения условий пропитки наполнителей.

Таким образом, целью работы является разработка связующих на основе эпоксидной смолы, модифицированной кардовым сополимером полисульфона марки ПСФФ-70К.

У отвержденных образцов исследовали ударную вязкость по Шарпи на маятниковом копре в соответствии с ГОСТ 4647-2015. Угол взвода маятника - 160 град. Наилучшими показателями по ударной вязкости оказался образец, содержащий 15 масс. ч. ПСФФ-70К, при этом достигнутое значение превышает показатели немодифицированной эпоксидной смолы на 170%, что может быть объяснено высокой ударной вязкостью самого термопласта ПСФФ-70К.

Прочность при изгибе исследовали на испытательной машине INSTRON 3365. Установлено, что введение 15 масс. ч. ПСФФ-70К повышает показатели прочности при изгибе на 45% по сравнению с немодифицированной эпоксидной смолой.

Дилатометрический анализ (ДЛТА) проводили в соответствии с ГОСТ Р 57708-2017 на приборе DIL 402 Expedis Netzsch со скоростью нагрева 3°С/мин. Наибольшая температура стеклования фиксируется при добавлении 20 масс.ч. ПСФФ-70К, что превышает среднюю температуру стеклования немодифицированной эпоксидной смолы на 6,7°С.

Исследование фазовой структуры сколов, разрушенных в результате исследования ударной вязкости образцов, проводили на сканирующем электронном микроскопе JSM 6060A Jeol при ускоряющем напряжении 15 кэВ и детектировании вторичных электронов. Показано, что в указанном диапазоне концентраций и выбранном режиме отверждения образцы характеризуются структурой типа матрица-дисперсия с включениями, обогащенными ПСФФ-70К размером около 1 мкм. В матрице методом рентгеноспектрального микроанализа показано растворение некоторого количества термопласта.

Литература

1. Chi H., Zhang G., Wang N. et al. Enhancing the mechanical strength and toughness of epoxy resins with linear POSS nano-modifiers // *Nanoscale Advances* – 2022 – V. 4 – № 4, P. 1151-1157.
2. Chen H., Zhu Z., Patil D. et al. Mechanical properties of reactive polyetherimide-modified tetrafunctional epoxy systems // *Polymer* – 2023 – V. 270, P. 125763.
3. Kochergin Y.S., Hryhorenko T., Yiqi W. Binders Based on Mixtures of Epoxy Polymers and Thermoelastoplasts. Part 4. Relaxation Properties of Epoxy Polymers Modified with Polysulfone–Polydimethylsiloxane–Polysulfone Block Copolymers // *Polym. Sci. Ser. D.* – 2022 – V. 15 – № 3, P. 330-335.
4. Калаев Д. В., Бранцева Т.В., Горбаткина Ю.А., и др. Адгезия смесей эпоксидная смола-полиариленэфиркетон к волокнам // *Высокомолек. соед. А.* – 2003 – Т. 45. – № 5, С. 779.

Ферроцен как каталитическая добавка суспензионной (со)полимеризации метилметакрилата и стирола

Р. Р. Галимуллин (galimullin.ruslan2011@yandex.ru)

Уфимский институт химии – обособленное структурное подразделение Уфимского ФИЦ РАН

Сополимеры (мет)акриловых мономеров со стиролом находят применение в различных адгезивных материалах.

Ранее было показано, что использованием в полимеризационной системе, наряду с радикальным инициатором, комплексов переходных металлов (МК), формирующих регуляторы роста цепи, можно оказывать влияние как на кинетические, так и на молекулярные и структурные характеристики получаемых полимеров.

Это связано с тем, что в процессе формируются два типа активных центров: радикальные и координационные [1]. В данной работе изучалось влияние ферроцена (ФЦ) на процессы суспензионной (со)полимеризации метилметакрилата (ММА) и стирола (Ст).

Было показано, что ФЦ оказывает влияние на скорость суспензионной гомо- и (со)полимеризации данных мономеров. Малое содержание железосодержащей добавки приводит к снижению скорости процесса, что не наблюдается в блочной (со)полимеризации. Увеличение концентрации ФЦ в полимеризационной системе приводит к дальнейшему понижению скорости полимеризации. Вероятно, это связано с тем, что имеет место значительное влияние координационного механизма в суспензионных условиях по сравнению с блочной полимеризацией.

Методом ЯМР-спектроскопии были проанализированы брутто-, триадный состав суспензионных сополимеров ММА-Ст, а также микротаكتичность ПММА, полученных в присутствии ФЦ. Установлено, что ФЦ оказывает влияние на состав, а именно, увеличивая содержание стирольных звеньев в цепи сополимера. Также ФЦ приводит к изменению триадного состава и микротаكتичности ПММА, увеличивая содержания синдиотактических звеньев.

На примере ПС показано, что суспензионные полимеры, полученные на системе ФЦ–пероксид бензоила (ПБ) способны инициировать (со)полимеризацию метакриловых мономеров. Эти данные можно объяснить наличием координационных активных центров в суспензи-

онных гомополимерах, аналогично блочным полимерам, которые и вызывают процесс пост-полимеризации.

Следовательно, совокупность полученных результатов надежно доказывает, что координационные активные центры способны формироваться в суспензионных условиях, в результате которого и происходят данные изменения, как и в случае радикально-инициируемой полимеризации, так и в случае чистой координационной полимеризации.

Список литературы

1. Ulitin N.V., Tereshchenko K.A., Friesen A.K. et al. // Int. J. Chem. Kinetic. - 2018 -V. 50, P. 742-756.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (№ 23-13-20024).

Цифровая метрология и подготовка кадров в области метрологического обеспечения машиностроения А. С. Комшин (*komshin@bmstu.ru*), Е. В. Кречетова МГТУ им. Н. Э. Баумана

В современных условиях одной из ключевых целей инженерного образования XXI века является создание условий для повышения качества высшего технического образования и проведения научных исследований в университетах на базе передовых образовательных технологий. Безусловно решение данной задачи невозможно без повышения привлекательности инженерных профессий.

Одновременно с этим на современном этапе пути развития промышленных технологий возможности метрологии, технических измерений, стандартизации определяются множеством задач и растущим объемом измерительной информации. Нашу повседневную жизнь трудно представить без навигации, систем позиционирования, интернета и спутниковой связи [1].

Множество научных публикаций последних лет посвящено сочетанию облачных технологий, технологий искусственного интеллекта, обмена данными, социальной инженерии, мобильных технологий. Фактически мы с вами подошли к моменту, когда многие из этих сервисов, построенных на измерениях, анализе, сборе, обработке, хранении измерительной информации, развивают целые экосистемы предприятий, корпораций, отраслей [2-7].

В работе [8] отмечается важность повышения уровня информатизации функционирования системы обеспечения единства измерений.

Анализ опыта ведущих мировых компаний: Siemens, SKF, Mitsubishi Electric, Fanuc Robotics, Virgin Galactic, Volvo, Sandvick Coromant, OKUMA и других показывает приоритет развития некоторых направлений:

- развитие nano-, био- информационных технологий, квантовых вычислений, новых датчиков и сенсоров;
- создание высокомоощных компьютерных станций;
- внедрение симуляции и мультифизического моделирования, которые основаны на измерительных данных.

Подход, включающий в себя совместную работу между образовательными учреждениями разной степени подготовки и производственных предприятий, может быть успешно реализован для любых направлений подготовки и специальностей в машиностроении, где широко используются клеевые и герметизирующие материалы. Особенно остро сегодня стоит проблема в области конструкторско-технологической подготовки специалистов разных направлений.

Литература

1. Zekavat S., Buehrer R.M., Durgin G.D. et al. An Overview on Position Location: Past, Present, Future // *Int. J. Wireless Information Networks* -2021 -V.28, P. 45–76.
2. Varshney A., Garg N., Nagla K.S. et al. Challenges in Sensors Technology for Industry 4.0 for Futuristic Metrological Applications // *MAPAN* 36 -2021, P.215–226.
3. Catalucci S., Thompson A., Piano S. et al. Optical metrology for digital manufacturing: a review // *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* -2022 -V.120, P. 4271–4290.
4. <https://www.bipm.org/documents/20126/43383687/2017-Metrology-for-the-Digitalisation-of-Economy-and-Society.pdf/62e381e2-7ea1-8f52-172a-49b39c6ff660> (дата обращения 25.07.2022).
5. Chourasia S., Tyagi A., Pandey S.M. et al. Sustainability of Industry 6.0 in Global Perspective: Benefits and Challenges // *MAPAN* 37 -2022, P. 443–452.
6. Demir K. A., Cicibaş H. The next industrial revolution: industry 5.0 and discussions on industry 4.0, industry 4.0 from the management information systems perspectives -2018
7. Demira K.A., Dövena G., Sezen B. Industry 5.0 and human-robot co-working // 3rd world conference on technology, innovation and entrepreneurship (WOCTINE 1877–0509, (2019). <https://doi.org/10.1016/j.procs.2019.09.104>.
8. Oswald G., Kleinemeier M. Shaping the digital enterprise // Cham: Springer International Publishing -2017.

Амфильные поли-2-цианоакрилатные наночастицы на основе аддуктов этил-2-цианоакрилата: синтез и характеристика

***В. А. Вихляева¹, А. А. Блинкова¹, Т. С. Серегина¹, В. А. Дятлов^{1,2},
А. П. Кордюкова¹(annakordukova2002@gmail.com)***

¹РХТУ им. Д. И. Менделеева, ²Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова

Системы целевой доставки лекарств на основе нанокорпускулярных носителей приобретают всю большую актуальность. Это связано с уникальной способностью наноразмерных твердых транспортных средств проникать внутрь живых клеток и даже отдельных органелл. Такое свойство находится в строгой зависимости от диаметра частиц и качества их поверхности. Особый интерес представляют носители, усредненный размер которых находится в пределах от 20 до 100 нм. В ряде случаев они способны проникать через биологические барьеры, включая гематоэнцефалический барьер. Вторым важным фактором, позволяющим управлять механизмами проникновения носителей, это качество поверхности, от которого зависит механизм проникновения. В недавних работах было показано, что амфифильные носители, имеющие неразрывно связанные гидрофильную и гидрофобную часть, могут проникать в клетку, минуя механизмы фаго- и пиноцитоза. Это достигается за счет слияния с фосфолипидной частью плазмолеммы.

Ранее это явление было известно для мицелл и мицеллярных систем доставки, которые использовались для внутриклеточного транспорта рибонуклеиновых кислот с последующей доставкой в ядро живой клетки. Такая трансфекция генов хорошо изучена и великолепно работает в условиях клеточных культур. Однако, совершенно непригодна для использования в реальных условиях живого организма. В настоящее время известны липосомальные транспортные системы для использования в онкологии при пожизненном показании. Это связано с особенностями мицелл с жидкой или полужидкой стенкой. Они способны обмениваться своим содержимым как друг с другом, так и с окружающими тканями. Это затрудняет создание на их основе практически важных терапевтических препаратов для использования в иммунологии и генной терапии.

Настоящая работа посвящена синтезу и изучению некоторых важных свойств полицианоакрилатных нанокапсул с твердой стенкой, способных сливаться с мембраной живых клеток, имеющих целевой размер в области от 60 до 200 нм.

Конструкционные радиопрозрачные термостойкие клеевые материалы НИИКАМ для аэрокосмической и других отраслей промышленности

***В. Ф. Аристов, И. А. Вихров (kvazykvark@yandex.ru), О. К. Кошелева
Научно-исследовательский институт космических
и авиационных материалов***

В изделиях аэрокосмической отрасли широко применяются трёхслойные конструкции с сотовым наполнителем, т. к. они обладают максимальными прочностными и упругими свойствами при минимальном весе.

К современным изделиям, в т. ч. к трёхслойным конструкциям, предъявляются всё более жёсткие требования, диктуемые условиями эксплуатации: работа при более высоких нагрузках, скоростях, температурах, в более высокочастотном диапазоне, длительная эксплуатация в условиях космического пространства и другое.

Наиболее прочные, упругие и при этом максимально облегчённые трёхслойные конструкции получают на основе полимерных композитных материалов. Свойства трёхслойных композитных панелей задаются материалом и конструкцией сотового наполнителя, материалом обшивок и клеевым соединением между обшивками и наполнителем.

Известные, ранее разработанные эпоксидные и фенольные клеевые и композитные материалы позволяют создавать конструкции на их основе с рабочими температурами до 150-180°C, что уже недостаточно для ряда современных изделий аэрокосмической отрасли.

Композитные и клеевые материалы на основе бисмалеимидных соединений, позволяют создавать изделия с рабочими температурами до 250-300°C, однако, обладают высоким газовыделением в вакууме, которое не приемлемо для космических изделий, а элементы радиотехнических изделий, например, обтекатели антенн, также как и на эпоксидной или фенольной основе, имеют достаточно заметные потери при прохождении радиосигналов в диапазоне частот выше 1 ГГц.

Для решения вышеобозначенных задач в ООО «НИИКАМ» разработаны современные композитные материалы семейства Аристар[®] с рабочими температурами до 250 - 450°C, в зависимости от марки и условий среды эксплуатации.

На основе этих композитных материалов разработаны и запатентованы (патент РФ на изобретение № 2797465) оригинальные сото-

вые конструкции. Трёхслойные панели могут быть получены либо на основе клеевых препрегов, либо с использованием клеевых плёнок (в рамках данного доклада акцент сделан на последнее).

В 2014 г. нами была разработана и выпущены технические условия (ТУ 2252-072-94527989-2014) на клеевую плёнку НИИКАМ-КП, как импортозамещающую Cytec FM 300. Плёнка предназначена для изготовления крупногабаритных размеростабильных трёхслойных конструкций, например, прецизионных рефлекторов антенн космических аппаратов.

Отличительной особенностью данной клеевой плёнки является широкий интервал рабочих температур эксплуатации (от -180 до $+150^{\circ}\text{C}$) при относительно невысокой температуре отверждения (выдержка при 125°C в течение 3 ч) и низкие значения относительной потери массы (ОПМ = 0,52%) и летучих конденсирующихся веществ (ЛКВ = 0,02%), что соответствует ГОСТ Р 50109 (ОПМ $\leq 1\%$ / ЛКВ $\leq 0,1\%$).

Применяемая ранее для аналогичных целей клеевая плёнка ВК-36, не удовлетворяла по причине высокой температуры отверждения ($+175^{\circ}\text{C}$) и высоких показателей газовыделения в вакууме (ОПМ = 0,94% – в норме, но ЛКВ = 0,51% превышает допустимые требования более чем в 5 раз), а импортная Cytec FM 300 оказалась труднодоступной.

Изделия с использованием клеевой плёнки НИИКАМ-КП успешно эксплуатируются в составе космических аппаратов (КА) уже около 10 лет, однако данная плёнка не позволяет использовать её длительно в составе изделий с рабочими температурами выше 180°C , а металлические наполнители, входящие в состав клея, не позволяют применять этот материал для радиопрозрачных применений.

Для высокотемпературных и радиопрозрачных изделий ООО «НИИКАМ» разработал, паспортизовал и производит по ТУ 20.52.10-122-94527989-2022 цианатэфирную клеевую плёнку НИИКАМ-ЦКП, отличительной особенностью которой является сохранение конструкционной прочности при высоких рабочих температурах (до $+250^{\circ}\text{C}$ длительно) и высокая радиопрозрачность, в т. ч. в диапазоне частот 1-20 ГГц.

Также клеевая плёнка НИИКАМ-ЦКП обладает высокой радиационной стойкостью, низкой токсичностью, пожаробезопасностью, низким газовыделением, стойкостью ко всеклиматическим условиям (низкое влагопоглощение и сохранение исходных характеристик, в т. ч. при воздействии повышенных температур (тропики), морского

тумана, низких температур (Крайний Север, верхние слои атмосферы, космическое пространство).

В таблице 1 приведены прочностные свойства клеевой плёнки НИИКАМ-ЦКП при склеивании металлических сплавов.

Из таблицы 1 видно, что клеевая плёнка НИИКАМ-ЦКП сохраняет конструкционную прочность как при отрицательных температурах, так и при повышенных, вплоть до +250°C.

Таблица 1 - Прочностные свойства клеевой плёнки «НИИКАМ-ЦКП» при различных температурах при склеивании различных металлических сплавов

Предел прочности при сдвиге по ГОСТ 14759, МПа:		Среднее значение
Для алюминиевого сплава Д16Т, обработанного хромовой смесью, при температуре испытания:	минус 65°C	16,5
	плюс 20°C	18,5
	плюс 200°C	26,1
	плюс 250°C	19,3
Для алюминиевого сплава Д16Т, обработанного зашкуриванием, при температуре испытания:	плюс 20°C	10,6
	плюс 200°C	21,2
Для алюминиевого сплава АМг6, обработанного зашкуриванием, при температуре испытания:	плюс 20°C	9,6
	плюс 200°C	15,2
Для титанового сплава ОТ4, обработанного зашкуриванием, при температуре испытания:	плюс 20°C	15,1
	плюс 200°C	26,9
Для титанового сплава ВТ14, обработанного зашкуриванием, при температуре испытания:	плюс 20°C	17,3
	плюс 200°C	28,1
Для стали 12Х18Н10Т, обработанной зашкуриванием, при температуре испытания:	плюс 20°C	14,3
	плюс 200°C	22,0
Для меди Cu, обработанного травлением в растворе NaOH/КМnO ₄ , при температуре испытания:	плюс 20°C	21,4
	плюс 200°C	19,2

Таблица 2 - Прочностные свойства клеевой плёнки «НИИКАМ-ЦКП» при различных температурах при отрыве от алюминиевых сот

Предел прочности по ОСТ 1 01188 при отрыве от сотового заполнителя АМг2-Н-2,5-30, МПа:	Диапазон значений	Характер разрушения
Температура испытания	плюс 20°C	100 % по сотам
	плюс 200°C	100 % по сотам
	плюс 250°C	Частично по сотам

В таблице 2 приведены прочностные свойства клеевой плёнки НИИКАМ-ЦКП при отрыве от сотового заполнителя.

Из таблицы 2 видно, что при испытании на отрыв от сотового заполнителя, до температуры $+200^{\circ}\text{C}$ разрушение полностью идёт по сотовому заполнителю, несмотря на то, что клеевая плёнка имеет невысокую поверхностную плотность – всего 180 г/м^2 . При увеличении температуры до $+250^{\circ}\text{C}$ адгезия клеевой плёнки к сплаву АМг2 несколько снижается и характер разрушения частично носит адгезионный характер.

Параметры газовыделения ОПМ/ЛКВ по ГОСТ Р 50109 для отверждённой клеевой плёнки НИИКАМ-ЦКП составляют $0,3\%/ 0,01\%$, соответственно, что с большим запасом соответствует показателям для материалов, предназначенных для использования в космическом пространстве.

В рамках сотрудничества с АО «ВНИИРТ» были измерены радиотехнические характеристики отверждённой клеевой плёнки НИИКАМ-ЦКП в диапазоне частот радиоволн от 1,1 до 10,4 ГГц. Диэлектрическая постоянная ϵ во всём измеренном диапазоне частот имеет значение $2,98 \div 2,99$, тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ с увеличением частоты повышается с 0,0072 до 0,0097. Полученные значения диэлектрических характеристик позволяют рекомендовать применение клеевой плёнки НИИКАМ-ЦКП в трёхслойных конструкциях радиопрозрачных обтекателей антенн и других радиотехнических изделиях СВЧ диапазона.

Кроме металлических сплавов, клеевая плёнка НИИКАМ-ЦКП имеет отличную адгезию ко многим термореактивным композитным материалам, в т.ч. к углепластикам, стеклопластикам и органопластикам семейства Аристар[®]. В таблице 1 отсутствуют данные по прочностным свойствам на сдвиг при склеивании композитных материалов по причине особенного характера разрушения таких материалов (как правило, по межслойному соединению при хорошей адгезии клея). Более показательны (см. табл. 3) сравнительные значения прочности при изгибе трёхслойных панелей на основе клеевой плёнки НИИКАМ-ЦКП и композитных материалов Аристар-Е и трёхслойных панелей широко применяемых, например, в головных обтекателях (ГО) ряда существующих ракет-носителей (РН).

Таблица 3 - Сравнительные испытания на трёхточечный изгиб образцов трёхслойных панелей размером 200×50 мм (испытываемая база 140 мм)

Образец трёхслойной панели: материалы обшивок/сототого заполнителя/масса, г		Углепластик Аристар-Е/углепластик Аристар-Е/36,3	Эпоксистеклопластик/эпоксистеклопластик/65,8	Эпоксиглепластик/алюм. сплав АМГ / 54,3	
Разрушающая нагрузка при изгибе, кН	Температура испытания, °С	50	4,20	1,92	1,65
		75	4,15	1,83	1,43
		100	4,25	0,78	1,2
		125	4,21	0,28	0,67
		150	4,17	0,18	0,71
Удельная разрушающая нагрузка при изгибе, кН/кг	Температура испытания, °С	50	116	29,2	30,4
		75	114	27,8	26,3
		100	117	11,9	22,1
		125	116	4,26	12,3
		150	115	2,74	13,1
Превосходство образцов из Аристар-Е над эпоксидными (раз)	Температура испытания, °С	50	3,8÷4,3		
		75	5,3÷9,8		
		100	9,4÷27		
		125	8,8÷42		
		150			

Из таблицы 3 видно, что использование в качестве основного материала трёхслойных конструкций углепластика Аристар-Е (материал обшивок и материал сотового блока оригинальной конструкции) взамен существующим трёхслойных панелей из эпоксидных стеклопластика или углепластика с алюминиевым сотовым заполнителем позволяет изготовить конструкции ГО РН более, чем в 2 раза, легче. При этом, благодаря в том числе, термостойкости клеевой плёнки НИИКАМ-ЦКП, трёхслойные панели НИИКАМ сохраняют свои упруго-прочностные характеристики практически без изменений вплоть до температуры 150°С, в то время как устаревшие трёхслойные панели критически теряют прочностные свойства уже при температурах выше 75-100°С.

Кроме ГО РН, клеевая плёнка НИИКАМ-ЦКП, также как и трёхслойные панели на основе композитных материалов Аристар[®], могут найти применение в самолётостроении, например, при изготовлении панелей полов и других элементов интерьера самолёта, т.к. кроме превосходных прочностных и весовых характеристик, эти материалы имеют высокие показатели пожаробезопасности.

В настоящее время на ряде отечественных предприятий, занимающихся радиотехническими изделиями для космических аппаратов, применяются высоконаполненные серебром импортные клеевые плёнки, выпускаемые фирмой Loctite под торговой маркой Ablestik (например, 5025E, CF 3350 и другие).

Поскольку поставка этих материалов из-за рубежа сильно затруднена, в ООО «НИИКАМ» ведутся разработки аналогичных клеевых составов с минимальными значениями удельного электрического сопротивления и высокой теплопроводностью. Так, на основе химической композиции НИИКАМ-ЦКП разработана и изготовлена экспериментальная партия клеевой плёнки по эксплуатационным свойствам не уступающая импортным аналогам, в таблице 4 представлены основные сравнительные характеристики.

Таблица 4 - Сравнительные характеристики экспериментальной клеевой плёнки НИИКАМ и клеевой плёнки Ablestik 5025E

Показатель	Удельное объёмное сопротивление*, Ом·м	Прочность при сдвиге*, МПа	Прочность при сдвиге**, МПа
Экспериментальная плёнка НИИКАМ	$5,4 \div 9,0 \cdot 10^{-5}$	10,2	12,1
Плёнка Ablestik 5025E	$9,5 \cdot 10^{-5}$	5,3	11,6

* для зашкуренных образцов из меди;

** для зашкуренных образцов из алюминиевого сплава Д16Т. Образцы склеивались при давлении 0,1 МПа, по рекомендованным производителем режимам.

Из таблицы 4 видно, что экспериментальная плёнка на основе химической композиции НИИКАМ имеет сопротивление того же порядка, что и импортный аналог Ablestik 5025E, по адгезии к зашкуренному алюминиевому сплаву Д16Т составы показывают близкие значения при комнатной температуре, а по адгезии к зашкуренной меди экспериментальная плёнка НИИКАМ имеет двукратное преимущество. По коэффициенту теплопроводности значения также близки (~ 6 Вт/(м·К) при 20°С для экспериментальной плёнки НИИКАМ и 6,5 Вт/(м·К) при 121°С для Ablestik 5025E).

Сравнительный анализ свойств клеев-расплавов, полученных на базе различных марок бутадиен-стирольных ТЭП

*Ю. М. Воробьева (vorobeyayum@vsk.sibur.ru),
К. Ю. Астахов, С. М. Данилов, Н. В. Аветисова
Центр «Эластомеры», Воронежсинтезкаучук, СИБУР*

Термоэластопласты (ТЭП) являются особым классом полимеров с уникальными характеристиками, обусловленными комбинацией в структуре полимера жестких пластических доменов и эластичной матрицы. Благодаря этому, ТЭП сочетают в себе характеристики вулканизированных резин (эластичность, упругость) и свойства пластиков (твердость, прочность, хорошая перерабатываемость и возможность вторичной переработки). Бутадиен-стирольные термоэластопласты (СБС) имеют широкий спектр применений: модификация дорожного битума, производство кровельных материалов, обуви, кабелей, РТИ. Кроме того, СБС полимеры используются в адгезивах различного назначения, в частности в клеях для изделий личной гигиены, и липких лент, клеях для этикеток, упаковки и других спецприменений, наряду с ЭВА и прочими полимерами.

Наиболее широкую популярность в применении и эксплуатации приобрели клеи-расплавы, которые представляют собой не содержащую растворителей композицию на основе термопластичного полимера, агента липкости (смола), пластификатора и прочих добавок в зависимости от назначения клея, обладающую в расплавленном состоянии высокой адгезионной способностью к различным субстратам. При снижении температуры расплав застывает с увеличением когезионной стойкости клеевого соединения. Характеристики получаемого клея-расплава и клеевого соединения во многом определяются как типом агента липкости, так и структурой применяемого базового полимера.

В Центре «Эластомеры» АО «Воронежсинтезкаучук» были проведены сравнительные испытания различных марок бутадиен-стирольных ТЭП, производимых компанией СИБУР, в базовой рецептуре для этикеточного клея-расплава. Исследуемые марки СБС отличались как по микроструктуре, так и по своим молекулярно-массовым характеристикам (таблица 1).

Таблица 1 – характеристики марок СБС ТЭП

Марка	Содержание связанного стирола, %	Показатель текучести расплава, 190°С и 5 кгс, г/10 мин	Содержание диблок-сополимера, %	Динамическая вязкость 25% р-ра в толуоле при 25°С
СБС Л 7322	27,5-30,5	3,0-9,0	12-22	1300-1400
СБС Л 7417	36,0-38,0	16,0-25,0	65-75	350-450
СБС Л 7420	38,5-41,5	3,0-11,0	0	550-650

По результатам испытаний была подтверждена зависимость характеристик клея от структуры используемого СБС-полимера, в тестах отмечены следующие особенности выпускаемых компанией СИБУР марок СБС для клеевого сегмента:

- СБС Л 7322: клей расплав обладает достаточно низкой вязкостью за счет содержания 12-22% диблочного бутадиен-стирольного сополимера. Наличие в продукте 78-88% триблочного СБС сополимера определяет при этом высокую температуру размягчения, теплостойкость и когезионную прочность клеевого соединения;

- СБС Л 7417: наличие 65-75% диблочного диен-стирольного сополимера обуславливает низкую вязкость расплавленного клея и его высокую текучесть, что заметно улучшает технологичность нанесения клеевого состава на субстрат и повышает адгезию. Рост содержания связанного стирола увеличивает температуру размягчения и теплостойкость клеевого соединения;

- СБС Л 7420: повышенное содержание связанного стирола обеспечивает высокую теплостойкость клеевого соединения и температуру размягчения. Отсутствие диблок-сополимера обеспечивает высокую когезию клея и повышенную стойкость клеевого соединения к статическим нагрузкам.

Аналитический обзор перспективных методов оценки адгезионных свойств битумных материалов

М. Д. Шлянцева (shlyarceva@mirea.ru),

Н. Д. Авдеев, Ю. А. Наумова, Л. Р. Люсова

Институт тонких химических технологий им. М. В. Ломоносова

Битумные и полимерно-битумные вяжущие являются связующим материалом между гравием, щебнем и другими минеральными компонентами асфальтобетонных смесей (АБС). Низкая адгезия битумного материала к минеральному наполнителю (МН) будет предподре-

делять низкие эксплуатационные свойства, образование основных дефектов дорожного покрытия - колеи пластичности, усталостных и низкотемпературных трещин.

В связи с этим, важным этапом проектирования качественных АБС и дорожных покрытий на их основе является изучение адгезионных свойств битумных и полимерно-битумных материалов (БМ).

К настоящему времени в отечественной и мировой дорожно-строительной практике накоплена обширная база методов по оценке адгезионных свойств БМ, включающая более 200 различных методик.

Исторически первым применяемым в дорожных лабораториях, и к настоящему времени с наибольшим числом утверждённых межгосударственных стандартов, является метод, основанный на визуальной оценке системы БМ-минеральный наполнитель после воздействия на неё различных факторов (чаще всего нагревания в воде).

Несмотря на простоту аппаратного оформления, серьёзным недостатком данного метода является субъективность получаемых результатов и только качественная оценка адгезионных свойств БМ.

Дать количественную оценку позволяют так называемые «разрушающие» методы, основанные на фиксации нагрузки, требуемой для разрушения «клеевого соединения» между подложкой и БМ. Представлены разнообразные методики с вариациями лабораторного исполнения (минеральные и металлические субстраты; испытания в режиме отслаивания, отрыва и др.). К главному преимуществу следует отнести возможность количественной оценки адгезионных свойств БМ. Тем не менее, в научной литературе отмечается ряд сложностей, связанных с обеспечением воспроизводимости геометрических параметров образцов, расчётом площадей «клеевого соединения» и др. В последние годы чаще встречается описание методик, направленных на оценку адгезионных свойств в условиях моделирования реальных условий эксплуатации АБС и поведения системы БМ-МН под воздействием одновременно нескольких факторов (например, температуры и деформации сдвига).

Новым и потенциально востребованным является метод оценки адгезионных характеристик БМ по краевому углу смачивания. Для этого на минеральную (стекло, гранит, доломит и т.д.) подложку наносится капля битумного материала. Гониометрическая установка, с помощью камеры высокого разрешения ведёт видеофиксацию, а программное обеспечение прибора проводит расчёт угла контакта капли с поверхностью. К перспективным методам в настоящий момент относят те, которые направлены на доработку оценки адгезионных свойств БМ стандартной приборной базы дорожных лабораторий.

Исследование влияния модифицированных наполнителей на огнезащитные и адгезионные свойства ПВХ-пластизолей

*А. Г. Степанова (stepanastya@mail.ru), А. В. Яцун,
В. Ф. Каблов, Н. А. Кейбал*

Волжский политехнический институт (филиал) Волгоградского государственного технического университета

В настоящее время возросло производство пластизолей различного назначения в связи с техническими и экономическими преимуществами этой технологии [1]. Одним из способов снижения горючести таких материалов является введение функциональных добавок - наполнителей, повысить эффективность которых можно с помощью поверхностной модификации реакционноспособными веществами.

В качестве функциональных добавок в работе рассмотрены модифицированные амидофосфатом (продукт ООО «Функциональные материалы») гидроксид алюминия и гидроксид магния; гидроксид магния, модифицированный меламиноформальдегидной смолой Primere 70 0562L.

Исследовалось влияние функциональных добавок на огнестойкие свойства пластизолей, содержащих модифицированный гидроксид алюминия (композиция 3) и модифицированный гидроксид магния (композиция 4 – модифицированный амидофосфатом, композиция 5 – смолой Primere 70 0562L), гидроксид алюминия (композиция 1), гидроксид магния (композиция 2). Оценивалась зависимость температуры с необогреваемой стороны покрытия. Результаты представлены на рисунке.

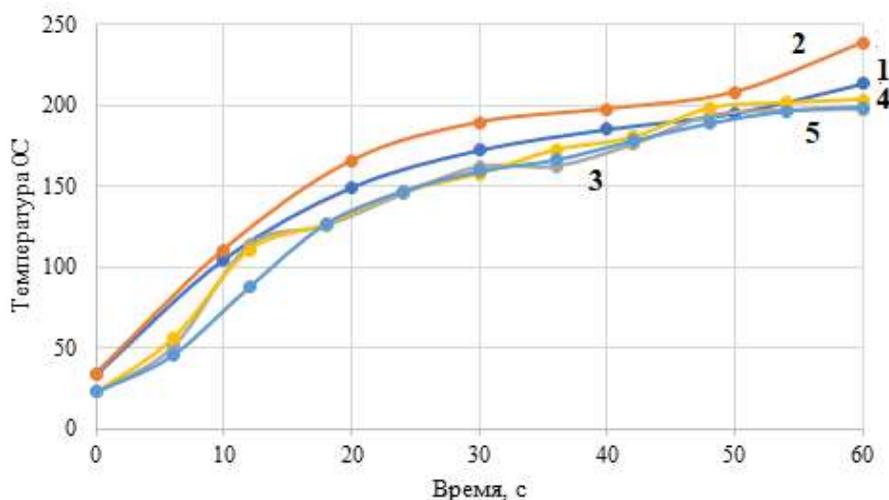


Рисунок – Влияние природы наполнителя в составе пластизоля на изменение температуры с необогреваемой стороны с течением времени

Введение модифицированного гидроксида алюминия (кривая 3) позволяет снизить температуру с необогреваемой стороны на 10,3⁰С, модифицированного гидроксида магния (кривая 4, кривая 5) на 31,8⁰С (модифицированный гидроксид магния амидофосфатом) и на 30,2⁰С (модифицированный гидроксид магния смолой Primere 70 0562L). Образовавшийся кокс обладает низким значением коэффициента теплопроводности и высоким термическим сопротивлением, что приводит к снижению выхода горючих продуктов в газовую фазу, уменьшению потока горючих газов к пламени. Таким образом, коэффициент вспучивания увеличивается в 11 раз при добавлении модифицированного гидроксида алюминия и в 10 раз при добавлении модифицированного гидроксида магния. Результаты испытаний по определению коксового остатка при температуре 500 и 750⁰С и времени экспозиции 30, 45 минут, представлены в таблице.

Таблица – Коксовый остаток образцов пластизолей

Номер композиции	500 ⁰ С		750 ⁰ С	
	30 мин	45 мин	30 мин	45 мин
1	37,9	35,7	32,5	29,6
2	37,5	45,7	30,0	30,0
3	50,0	37,5	40,0	35,7
4	45,0	37,5	40,0	30,0
5	42,0	40,0	37,5	33,3

При оценке эксплуатационных характеристик готового покрытия важным показателем является адгезионная прочность к защищаемому материалу. Так, наличие модифицированного гидроксида алюминия улучшает адгезионную прочность в 1,6 раза, а добавление модифицированного гидроксида магния в 1,5 раза, наличие гидроксида магния модифицированного смолой Primere 70 0562L так же улучшает адгезионную прочность в 1,6 раза.

Модифицированный гидроксид алюминия и магния за счет наличия на своей поверхности функциональных групп, содержащих фосфор, после их взаимодействия с амидофосфатом и смолой Primere 70 0562L, обладают более высокими антипирирующими свойствами, а также способствуют вспучиванию готового покрытия. Возможно, модификация приводит к созданию более стабильных химических связей, которые при термическом воздействии сохраняются более длительное время.

Литература

1. Инновационный центр Химтек, ПВХ-Пластизоли [Электронный ресурс] // <http://chemteq.ru/chem-tech/pvc-plastizol.html>.

Адгезионные свойства сополимеров 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната натрия

Л. Б. Якимцова¹, Я. К. Мартинкевич¹, Э. Т. Крутько²
(*ela_krutko@mail.ru*)

¹*Белорусский государственный университет*

²*Белорусский государственный технологический университет*

Наибольшее распространение среди промышленных полимерных клеев получили водорастворимые клеи, используемые при изготовлении упаковок, а также этикеточные клеи, предназначенные для соединения бумаги со стеклянными поверхностями. Эти клеи можно производить на основе сополимеров (СП) акриламида (АА) с акрилатом натрия (ANa), получаемых щелочным гидролизом полиакриламида или полиакрилонитрильных волокон [1]. Установлена возможность [2] использования в качестве адгезионных и прочностных пропиточных составов для бумаги СП АА и 2-акриламидо-2-метилпропансульфоната натрия (АМПСNa), однако количественная оценка их адгезионных свойств не проводилась.

Целью настоящей работы является количественное определение показателей адгезии СП АМПСNa с АА, метакриламидом (МАА), акрилатом и метакрилатом натрия (MANa) к силикатному стеклу в зависимости от химической природы сомономера и соотношения мономерных звеньев в макромолекуле.

В качестве клея использовали 10 % водные растворы гомо- и сополимеров АМПСNa с АА и МАА, ANa и MANa, полученных радикальной полимеризацией в присутствии персульфата аммония и сульфита натрия. Состав сополимеров определяли методом ИК спектроскопии, молекулярную массу оценивали по величине характеристической вязкости. Из-за низких прочностных свойств бумаги прочность адгезионного соединения определяли между силикатным стеклом и картоном стандартным методом сдвига на разрывной машине РМУ-0.05-1 путем измерения величины разрушающего напряжения.

На рисунке 1 показаны изменения величины разрушающего напряжения клеевого соединения стекла с картоном для сополимеров

в зависимости от состава и мольной доли звеньев АМПСNa. Наибольшей адгезией к стеклу обладает СП АМПСNa с АА (1), наименьшей – с МАНa (4).

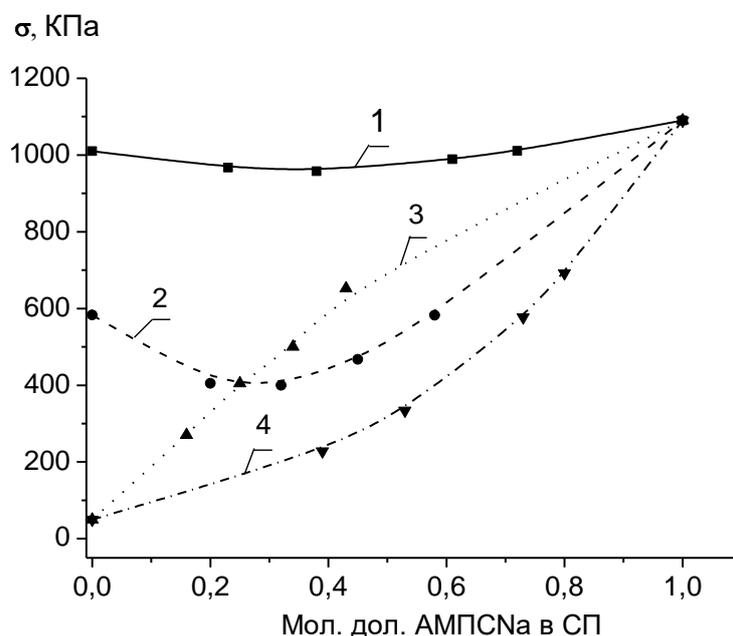


Рисунок 1. Зависимости разрушающего напряжения σ клеевого соединения стекла с картоном для сополимеров АМПСNa с АА (1), МАНa (2), АА (3) и МАНa (4) от мольной доли звеньев АМПСNa

Увеличение мольной доли звеньев АМПСNa в сополимерах с МАНa, АА и МАНa приводит к возрастанию адгезионной прочности соединения с силикатным стеклом. Для СП АМПСNa с АА прочность сополимера превышает прочность полиакриламида только при максимальном содержании звеньев АМПСNa. На величину адгезионной прочности влияет не только химическая природа и соотношение звеньев в сополимерах, но и длина полимерной цепи, которая по показателям характеристической вязкости максимальна у СП АМПСNa с АА, имеющего наибольшие перспективы в качестве водорастворимого клея.

Литература

1. Гринюк Е. В., Данилович Т. Г, Иванова Т. А., Круль Л. П. Клеи на основе водорастворимых полимеров // Химические проблемы создания новых материалов и технологий: Сб. статей. Вып. 3. под ред. О. А. Ивашкевича. – Минск: БГУ - 2008, С. 402-421.

2. Антонович О. А. Радиальная сополимеризация акриламида с солями 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты в различных средах: автореф. дисс. канд. хим. наук: 02.00.06. Казань, 2005. 18 с.

Метод изготовления стеклопластиковых резервуаров сложной формы

*Игнатов А. В., Саханова Т. С. (sakhapovats@student.bmstu.ru)
МГТУ им. Н.Э. Баумана*

Изготовление сложнопрофильных стеклопластиковых конструкций подразумевает под собой сложный технологический процесс, который может включать разные способы формирования изделия. Из литературных источников [1-2] известно несколько методов изготовления стеклопластиковых изделий: напыление, ручное формование, пропитка под давлением (RTM), автоматическая укладка ленты (ATL, AFP), пултрузия, намотка, вакуумная инфузия (RFI), аддитивные технологии. На рис. 1 представлена схема выбора технологического процесса в зависимости от конструкции стеклопластиковых изделий.



Рисунок 1 - Технологические методы изготовления стеклопластиковых изделий в зависимости от типа конструкции

Для сложнопрофильных монолитных конфигураций закрытого типа из приведенных методов применяется напыление, пултрузия, намотка, вакуумная инфузия и аддитивные технологии, но с учетом ограничений, связанных с применяемой оснасткой, сложностью переналадки на новый типоразмер, высокой трудоемкостью и увеличенным временем сушки, ни один из предложенных способов не подходит для изготовления сложнопрофильного монолитного резервуара из стеклопластика для смесительно-зарядной машины. Поэтому предлагается инновационное технологическое оборудование [3] для формирования сложнопрофильного бака (рис. 2) смесительно-зарядной машины.

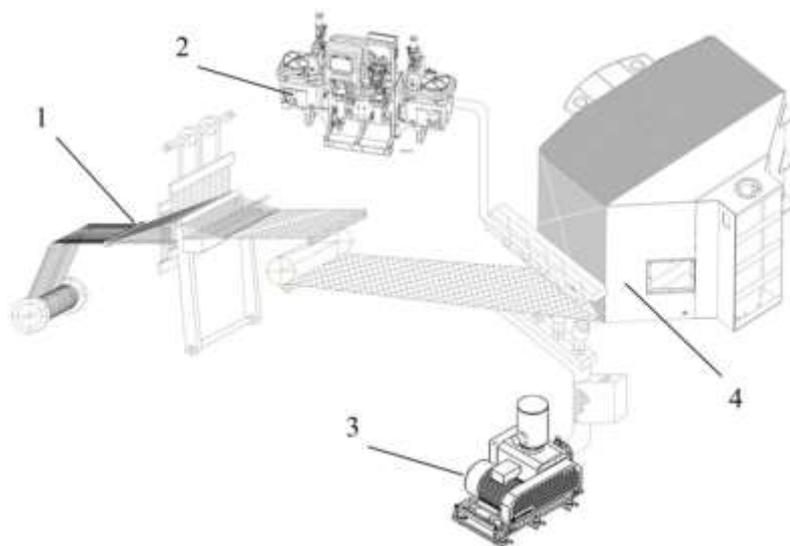


Рисунок 2 - Схема инновационного способа изготовления сложнопрофильных монолитных крупногабаритных изделий: 1 – Оборудования производства стеклоткани; 2 – Устройство подачи полимерного связующего; 3 – Устройство для полимеризации; 4 – Заготовка бака во вращающейся оправки

Принцип метода заключается в одновременном формировании емкости сложного профиля путем намотки стеклоткани на вращающийся корпус бака, пропитки клеевым составом нескольких слоев намотки и отверждения клея в процессе намотки.

Данный способ изготовления емкостей позволит снизить трудоемкость и себестоимость изготовления резервуаров, повысить эксплуатационные характеристики емкостей за счет применения полимерного материала с высокими прочностными показателями, а также обеспечит быструю переналадку оборудования под другой типоразмер емкостей путем быстрой механической настройки оснастки без изменения технологии производства.

Литература

1. Власов Д. Д., Жавыркин В. В., Клементьев К. В. Технологии производства деталей из композитных материалов и их применение в железнодорожной отрасли (обзор) // Вестн. научно-технического развития - 2021 -№ 162, С. 3-21.
2. Рукосуев А. С., Рычков Д. А. Методы изготовления деталей из слоистых стеклопластиков // Матер. конф. «Молодая мысль: наука, технологии, инновации» -2020, С. 218-223.
3. Сахапова Т. С., Игнатов А. В. Создание средств производства для изготовления сложнопрофильных полимерных емкостей // Изв. Кабардино-Балкарского гос. ун-та -2022 -№ 3, С. 89-95.

Выбор и испытания герметизирующих составов для применения в оборудовании систем подводной добычи

М. В. Коробчук (korobchuk.mv@gazprom335.ru)

Газпром 335

Освоение шельфовых углеводородных месторождений относится к одним из перспективных направлений развития мирового нефтегазового комплекса.

ПАО «Газпром» и компания специального назначения ООО «Газпром 335» при поддержке Минпромторга России ведут работы по реализации проекта создания отечественной технологии и оборудования подводной добычи [1, 2].

Одной из критически важных проблем, стоящих перед отечественными разработчиками, является зависимость от зарубежных материалов и технологий их получения. Так, в части полимерных материалов и изделий на их основе все еще сохраняется существенная зависимость от зарубежной продукции.

К одному из видов полимерных материалов, применение которых принципиально с точки зрения обеспечения работоспособности оборудования, относятся различные герметизирующие составы.

Герметики на основе силиконов находят широкое применение в самых разных областях человеческой деятельности: авиа-, судо- и автомобилестроении, строительстве и т.д. Несмотря на уникальные характеристики, им свойственен и ряд ограничений, не позволяющих реализовать их потенциал для целей подводной добычи. Одним из достижений в области герметизирующих составов следует считать появление эластичных клеящих герметиков на основе полиуретана [3, 4].

Применение литьевых герметизирующих составов в элементах оборудования систем подводной добычи позволяет не только поглощать вибрационное воздействие, но и дополнительно защитить элементы конструкции от электрохимической коррозии и более равномерно распределять механические и температурные нагрузки.

Заполнение пустот полиуретановыми герметиками (дополнительно обладающих высокими клеящими способностями) оказывается одним из лучших решений, когда требуется обеспечить работоспособность изделия в морской воде в течение длительного времени.

Оборудование СПД эксплуатируется в крайне суровых режимах работы. Диапазон рабочих температур лежит в пределах от минус

30°C до +121°C (температуры хранения оборудования: от минус 50°C до +50°C). Кроме высоких температур, возможно дополнительное воздействие и различных химических сред, а также достаточно существенных внешних давлений (до 5МПа) [5,6].

В силу того, что технология подводной добычи (когда добывающее оборудование полностью размещается на морском дне) в России разрабатывается впервые, одной из основных проблем с которой в своей работе сталкивается проектировщик, относится проблема отсутствия опыта эксплуатации для целого ряда материалов, в том числе и герметиков.

На этапе проектирования и выполнения НИОКР и ТР возможно проведение ряда исследований, однако отдельную сложность в данном случае представляет отсутствие нормативной документации, содержащей описание необходимых приборов и методик. Ряд характеристик (физико-механические, химическая стойкость и т.д.) могут быть определены по аналогии с эластомерными материалами. Однако испытания по определению срока службы, требуют разработки отдельных программ и методик испытаний, а также проектирования и изготовления специального лабораторного оборудования.

Специалистами компании ООО «Газпром 335» разработана нормативная документация и проведена апробация ряда исследовательских методик, позволяющих реализовать рациональный подбор и испытания герметизирующих составов.

Литература

1. Strengthening the Safety Culture of the Offshore Oil and Gas Industry. Washington, National Academies of Sciences, Engineering, and Medicine. 2016.

2. Коробчук М.В. Проблемы и перспективы применения эластомерных материалов в системах подводной добычи // Наука и образование в наши дни: фундаментальные и прикладные исследования: Матер. XLIII Всероссийск. науч.-практич. конф. Ростов-на-Дону. Ч. 1. ООО "Издательство ВВМ" - 2021. – С. 476-479.

3. Абзалилова Л.Р. Традиционные и инновационные материалы в промышленности синтетических каучуков в России и мире: учебное Казань. Изд. КНИТУ – 2013. – 146 с.

4. Prisacariu C. Polyurethane elastomers. Springer Verlag GmbH -2011, P.255.

5. Korobchuk M.V. Elastomer Materials for Application in Equipment of Subsea Production Systems//Inorg. Mater. Appl. Res.–2022–V.13-N.5, P.1161-1172.

6. Коробчук М.В. Эластомерные материалы, применяемые в оборудовании систем подводной добычи углеводородов // Перспективные материалы – 2022 – № 4, С. 5-21.

Клеевые композиции и особенности их применения в практике кования лошадей

*М. В. Коробчук¹ (korobchuk_max@mail.ru),
С. И. Лавров², С. Ю. Концевая³*

*¹Санкт-Петербургский государственный технологический
институт (Технический университет), ²АгроВи,
³Российская академия кадрового обеспечения
агропромышленного комплекса*

Точное время зарождения искусства кования лошадей, как и место - не известны. Первые упоминания об особом рода чулках или башмаках - гиппосандалиях, изготовленных из холста, кожи или сплетённых из верёвочек или ремней и подвязываемых выше копыта встречаются в трудах Ксенофонта (431 г. до РХ). Такие приспособления не обладали достаточными прочностью и износостойкостью и оставались весьма несовершенными даже после того, как к их нижней поверхности начали прикреплять железную пластинку. Предназначенные для защиты копыта, они зачастую становились причиной хромоты, в том числе и из-за несовершенства используемого способа крепления.

Первые письменные сведения о ковании лошадей на подковы гвоздями относятся к IX в. и находятся в военных указах императора Льва IV Константинопольского, царствовавшего с 886 по 911 гг. Гвоздевой способ крепление подков остаётся наиболее распространенным и предпочтительным и по настоящее время [1].

Способ крепления подков с помощью клея является относительно новым изобретением и широкое распространение получил прежде всего за рубежом. Первые упоминания успешного применения клеев для крепления подков относятся к концу 1980-х годов (США) и изначально были заимствованы из промышленности.

В нашей стране способ крепления подков с помощью клея относится, скорее, к вынужденной мере и применяется тогда, когда в силу ряда причин нет возможности их закрепить с помощью гвоздей.

Основными сдерживающими факторами распространения технологии крепления подков на клей оказываются относительно высокая стоимость используемых материалов и недостаточная квалификация

привлекаемых к работам специалистов. Качество формируемого клеевого соединения на 95% определяется технологией.

На качество клеевого соединения оказывает влияние большое количество факторов: температура воздуха, тип применяемого растворителя, условия подготовки склеиваемых поверхностей, влажность копытного рога, техника смешивания клея, время полимеризации, техника нанесения и многое другое. Нарушение или отклонение хотя бы одной из указанных характеристик или условий будет приводить к разрушению клеевого соединения.

Несмотря на большое разнообразие существующих в настоящее время клеев, в конной практике распространение получили лишь клеи на основе уретанов и акрила.

Клеи на уретановой основе характеризуются относительно коротким временем схватывания (около 30-60 секунд) и таким же быстрым отверждением (время набора 75% прочности составляет 2-5 мин). Они применяются для приклеивания как полимерных, так и алюминиевых подков. Так же на их основе изготавливаются и различные составы для «ремонта» копыт (искусственный копытный рог). Скорость отверждения является их основным достоинством. К недостаткам следует отнести высокую чувствительность к влаге (естественно присутствующей в копыте) и к даже незначительным загрязнениям поверхности. Это накладывает строгие требования к подготовке склеиваемых поверхностей, особенно к их сухости: содержание влаги в копытном роге не должно превышать 10%. До момента полимеризации взаимодействие изоцианатов с водой недопустимо настолько, что в некоторых случаях на качество клеевого соединения существенное влияние оказывает даже влага, содержащаяся в атмосфере рабочей зоны.

В отличие от полиуретановых, для акриловых клеев высокая влажность сама по себе на отверждение или свойства клеевого материала влияния не оказывает. Однако, есть ряд особенностей, которые следует учитывать при работе с ними. Акриловые клеи, как правило, имеют более продолжительное время схватывания - около 2-3 минут (время отверждения при 25°C составляет около 6-15 минут). С одной стороны, у коваля появляется больше времени на монтаж и корректировку положения подковы, и это в некоторых случаях может быть преимуществом. С другой стороны, для создания качественного соединения нужно, чтобы в течение всего времени полимеризации вплоть до полного набора прочности на клеевой шов не оказывалось

внешнего воздействия, что в ряде случаев ветеринарного применения оказывается затруднительным [2-4].

Так же существенным недостатком акриловых клеев является их существенная зависимость от температуры окружающей среды. Время жизни, скорость отверждения и время полной полимеризации при нагреве или охлаждении компонентов достаточно значительно изменяется в большую или меньшую сторону соответственно.

В таблице приводится общая сравнительная характеристика клеев.

Таблица – Сравнительная характеристика клеев

Характеристика	Клеящий состав	
	Акрилы	Полиуретаны
Природа	Состоят из синтетических смол на основе полимеров акриловой кислоты или акрилатов	Представляют собой класс полимеров, содержащих уретановую группу —N(R)—C(O)O—
Характеристика	Широкий перечень склеиваемых материалов, высокие прочностные характеристики. Хорошо заполняет зазоры. Возможность применения в условиях высокой влажности	Прочный, эластичный, хорошо поглощает ударную энергию. Хорошо компенсирует сжатие и расширение между склеиваемыми частями (подковой и копытом). Требователен к подготовке поверхности и условиям склеивания
Техника безопасности при работе	Огнеопасный	Не воспламеняется
	Применяется только в проветриваемых помещениях	Требуется небольшая вентиляция
Срок годности	6 месяцев	12 месяцев
Время схватывания	2–6 минут.	от 30 до 60 секунд.

На европейском рынке клеев ветеринарного применения присутствует продукция более чем 25 производителей [5]. Ассортимент клеев, представленных на российском рынке, менее разнообразен. Тем не менее этого оказывается достаточно, чтобы создать затруднения при выборе.

Как оценить эксплуатационную пригодность клея? Как узнать, какой из доступных клеев обладает наилучшими качествами? Подходит ли выбранный клей для конкретного частного случая его применения? Исследования, дающие ответы на эти вопросы, в настоящее время отсутствуют.

К одной из причин отсутствия работ прикладного характера относится отсутствие программ и методик испытаний, учитывающих специфику применения клеев в ветеринарной ортопедии. Существующие нормативные документы (ГОСТы и нормали, применяемые в промышленности клеев) позволяют оценить характеристики клея, которые для кования оказываются нерепрезентативными или недостаточно информативными.

Таким образом, можно отметить, что применение клеевых композиций для ветеринарного применения, а именно для повседневной и ортопедической ковки является весьма перспективным направлением. В практике работы зарубежных специалистов получили распространение клеи на основе акрилатов и полиуретанов. Каждый из типов клеев характеризуется особенностью применения и обладает как достоинствами, так и недостатками. Описание опыта применения, как и рекомендации по использованию клеев для крепления подков в профессиональной литературе практически отсутствуют. Анализ современных достижений отечественной науки показывает, что имеющийся в России научный потенциал позволяет разработать материалы мирового уровня.

Литература

1. Johnson J.H. The foot. In: Mansmann RA, McAllister ES, editors. Equine medicine and surgery. 3rd edition. Santa Barbara (CA): American Veterinary Publications; 1982. p. 1042.
2. Evans L.H, Jenny J., Raker C.W. The repair of hoof cracks with acrylic // J. Am. Vet. Med. Assoc. -1966 –V.148(4), P. 355–359.
3. Hutchins D.R. Acrylics in hoof repair in the horse // Aust. Vet. J. -1969 – V.45(4), P.159–161.
4. Jenny J., Evans L.H, Raker C.W. Hoof repair with plastics // J. Am. Vet. Med. Assoc. -1965 -V147(12), P. 1340–1345.
5. Moyer W., Sigafos R. Equine hoof wall repair. Trenton, NJ: Veterinary Learning Systems; 1993.

Ассортимент промышленных клеев бренда Adhesol

*А. Ю. Кукович, О. Г. АрнаUTOVA (o.arnaytova@elastomeric.ru),
Д. М. Гаврилова, Т. В. Авдюхова
Эластомерик Системс*

В российском бренде Adhesol представлены востребованные клеевые составы промышленного назначения с эпоксидной, цианоакрилатной и анаэробной основой. На сегодняшний день в портфеле компании более 74 разнообразных составов. Среди них представлены как универсальные адгезивы для массового производства, так и специализированные продукты, разработанные по техническим требованиям заказчиков в собственной лаборатории предприятия.

Высокотехнологичные эпоксидные составы гибридного типа

В каталоге Adhesol представлены гибридные двухкомпонентные составы на эпоксидной основе. Традиционно двухкомпонентный клей отверждается при смешении смолы и отвердителя. Составы гибридного типа требуют двухступенчатого отверждения: предварительный нагрев и постнагрев в определенных температурных условиях. После полимеризации клей обладает уникальным набором характеристик, подходит для решения ответственных производственных задач.

Линейка гибридных двухкомпонентных клеевых составов постоянно пополняется новыми продуктами. Одним из востребованных адгезивов является клей ET 255, т. к. он обладает высокой адгезией к стеклу, черным и цветным металлам, различным пластикам, ферритам, а также другим материалам, из которых изготавливают оптические и полупроводниковые компоненты.

Разработка клеевых составов под индивидуальные задачи производств

За время существования компании мы решили множество сложных технических задач. В связи с необходимостью импортозамещения в сложившейся обстановке к нам нередко обращаются представители производств с целью замены иностранных продуктов более доступными, но не менее качественными отечественными составами. Одним из таких примеров является разработка клея для монтажа электронных компонентов на поверхности плат, SMD монтаж. В этой отрасли использовался иностранный продукт, который задал высокие стандарты качества. Однако ситуация поменялась, состав стал недоступен, а дорогостоящая замена технологии – не лучшее решение для большинства производителей. В связи с этим в отрасли возник спрос на замещающий отечественный клей. Совместно с производственными

предприятиями технологи Adhesol разработали продукт с эксклюзивными свойствами. Готовый клей полностью отвечает требованиям отрасли: держит форму, легко наносится маленькими порциями через дозирующую установку, имеет высокую скорость отверждения, что важно при конвейерной сборке, обладает оптимальной прочностью.

Группа металлополимерных составов

Металлополимерные эпоксидные смолы - это группа эпоксидных материалов, которые широко используются для создания расходных материалов для технического обслуживания, ремонта и эксплуатации оборудования. Составы такого типа востребованы на металлургических комбинатах, станкостроительных и судоремонтных предприятиях, где важно удешевить обслуживание техники и минимизировать простои.

В тесном сотрудничестве с заказчиками технологи Adhesol разработали линейку металлополимерных эпоксидных смол. Сотрудники лаборатории провели полноценное тестирование эпоксидов с различными наполнителями, включая сталь, алюминий, керамику, бронзу, титан, минеральные компоненты. В линейке Adhesol представлены составы, которые формируют начальную, финишную, декоративную поверхности. В процессе создания металлонаполненных составов мы детально проработали фасовку, учитывая комментарии наших клиентов.

Производство специализированных покрытий

Бренд расширяет линейку и фокусируется не только на производстве клеевых составов. Одним из инновационных продуктов стал Adhesol 747 Coating для авиастроительной отрасли. Заказчик обратился с ответственной задачей – разработать средство для герметизации топливных баков. В данной отрасли использовались только сложные зарубежные продукты. Технологи Adhesol создали состав, который представляет собой специализированное покрытие. Особое внимание специалисты уделили надежности, герметичности, химстойкости, стабильности и безопасности формулы. Чтобы удовлетворить требования заказчика, в лабораторных условиях было проведено множество исследований и тестов. На данный момент покрытие Adhesol 747 Coating используется на легкомоторных самолетах, однако наши специалисты уже работают над модификациями, создают на основе состава Adhesol 747 Coating продукты для других производственных задач.

Таким образом, компания «Эластомерик Системс» готова к сотрудничеству в целях разработки новых востребованных клеевых материалов.

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

Новые полиуретановые клеи Макромер®

Е. С. Ильина (elena.ilina@macromer.ru)

НПП «Макромер» им В.С. Лебедева

В последние годы наблюдается все возрастающая потребность в высококачественных клеевых и герметизирующих составах для различных отраслей применения. Полиуретановые (ПУ) системы, благодаря их уникальным свойствам, часто выигрывают по сравнению с другими связующими для клеев и герметиков. Наша компания выпускает серию ПУ клеевых материалов с высокими адгезионными свойствами. В данной работе представлено исследование свойств новых ПУ клеев, разработанных в компании «Макромер».

Аэрозольный клей Макромер®Profi обладает высокими конфекционными свойствами, что особенно важно для склеивания больших и вертикальных поверхностей. При распылении клей образует широкий факел, что позволяет наносить его тонким слоем на большие площади, без дополнительных инструментов.

Макромер®Profi представляет собой раствор макроизоцианата особого строения в летучем растворителе. При формировании клеевой пленки реализуются 2 механизма: быстрое испарение легколетучего растворителя после нанесения клея обеспечивает высокие конфекционные свойства (сохранение липкости 8-10 минут); сшивка изоцианатных групп предполимера влагой воздуха обеспечивает высокую адгезионно-когезионную прочность склеивания (прочность на раздир клеевого соединения поролон-ткань - более 370 Н/м²).

Клей Макромер®Profi идеально подходит для быстрого и легкого склеивания различных материалов: бумаги, картона, волокна, текстиля, кожи, металла, дерева и пластика.

Клеи марок Макромер® КСП-201-2К, КСП-301-2К, КСП-401-2К являются виброударопрочными, двухкомпонентными, тиксотропными, малоусадочными, не содержащими растворитель клеями. Модификация полиольной части и наполнителя позволила варьировать технологические характеристики клея в широком интервале, а именно, жизнеспособность - от 10 до 120 мин, вязкость - от 7000 до 3000000 мПа, время отверждения от 1 до 12 часов. При этом все марки обеспечивают высокую прочность клеевого соединения (прочность на разрыв

8–10 МПа), эластичность (относительное удлинение 30-40%), а также сохранение свойств клеевого соединения в широком интервале температур. Эти клеи предназначены для изготовления конструктивных элементов и сэндвич-панелей, для приклеивания деталей (уголков, планок, замыкающих профилей) из разных материалов к различным поверхностям, для склеивания жесткого ПВХ, стеклопластика, алюминия, стали, оцинкованного листового металла, фанеры с изоляционными материалами (пенополиуретаном, пенополистиролом, минватой и другими) при производстве автофургонов, судов, вагонов и в строительстве.

Новые подходы к созданию клеев с ультранизкой усадкой.

А. И. Спиридонова, Н. П. Короткова, Е. А. Антипова

(ekaterina.antipova@macromer.ru)

НПП «Макромер» им. В. С. Лебедева

Фотоотверждаемые клеи оптического назначения, в частности, клеи для обеспечения быстрой фиксации оптических деталей на подложках в оптических системах, электронике, волоконной оптике, должны иметь ультранизкую усадку (линейную усадку менее 0,1 %). При более высоких значениях усадки клея происходит смещение/деформация оптической линзы, что нарушает работу всей оптической системы. Традиционными способами такими, как выбор полимера для клея, способа отверждения, наполнителя, не удается обеспечить ультранизкую усадку. Из литературы известен способ снижения усадки с использованием «расширяющихся» мономеров («expanding monomers»). Такие мономеры имеют циклическую «компактную» структуру. В процессе полимеризации происходит раскрытие цикла мономера, сопровождающееся изменением конформации молекулы, что приводит к увеличению ее пространственного объема и, как результат, компенсирует усадку при отверждении клеевой системы [1]. К расширяющимся мономерам относятся оксетаны, спироортокарбонаты, спироортоэфир, лактоны.

В данной работе проведено исследование влияния «расширяющихся» мономеров на усадку УФ-отверждаемой модельной системы на основе композиции 2-х эпоксидных смол – эпоксидиановой с ЭЧ 22% и циклоалифатической (3,4-эпоксициклогексилметил-3,4-эпоксициклогексанкарбоксилата). В качестве фотоинициатора применяли

иодониевую соль, представляющую собой четвертичную ониевую соль кислоты Льюиса и обеспечивающую катионный механизм отверждения эпоксидной системы.

Было изучено влияние 2-х «расширяющихся» мономеров – оксетанов Curalite Ox с ММ=116 и Curalite Oxplus с ММ=214 производства компании Perstorp, структурные формулы которых представлены на рисунке. Оксетаны – новые добавки в эпоксидные композиции, отверждаемые по катионному механизму; они обладают низкой вязкостью, поэтому являются отличными реактивными разбавителями.



Рисунок – Структурные формулы оксетанов:
1) Curalite Ox; 2) Curalite Oxplus

Показано, что применение оксетанов в концентрации 10% масс. достаточно, чтобы убрать поверхностный дефект пленки в виде «ряби», связанный с усадкой системы. Дальнейшее увеличение концентрации «расширяющегося» мономера снижает усадку, но при этом влияет на реологические, прочностные и адгезионные характеристики клея. Введение в композицию оксетанов положительно влияет на кинетику отверждения, что позволяет уменьшить концентрацию дорогого фотоинициатора.

На основании проведенных исследований в компании разработан малоусадочный УФ-клей для монтажа оптических элементов на теплоотводящие основания из нитридалюминиевой керамики, меди, меди с никелевым или золотым финишным покрытием. Объемная усадка клея составляет 0,24 %, линейная – 0,08 %. Прочность клеевого соединения стекло-нержавеющая сталь - не менее 1,7 МПа, стекло-медь - не менее 1,5 МПа. Клеевой шов выдерживает без потери прочности воздействие температур в диапазоне от минус 40°C до плюс 75°C.

Литература

1. Acosta Ortiz R., Savage Gomez A. G., García Valdez, A. E. et al. Development of Low-Shrinkage Polymers by Using Expanding Monomers // Macromol. Symp. 2017 -V. 374 -N. 1, P. 1600092.

Водные дисперсии стирол-акриловых сополимеров как эластификаторы полимерцементных клеев и гидроизоляционных мембран

*Левицкая А.В. (levickaya-a@homa.ru), Анисимова С.В., Гусев И.С.
Компания Хома*

Использование полимерных водных дисперсий в качестве жидкости для затворения цементных смесей позволяет создать полимерцементные растворы, клеи, пасты, компаунды, защитные и декоративные покрытия, отличающиеся высокой адгезией, эластичностью, водостойкостью, водонепроницаемостью, ударной прочностью и прочностью на разрыв, износостойкостью, долговечностью и др. [1-2].

Взаимодействие вяжущих неорганического и органического вида при их совместном твердении обусловлено протеканием структурообразования с формированием наполненной кристаллогидратами полимерной матрицы, что впоследствии образует единый конгломерат [3-4].

Итогом представляемой работы является разработка ряда марок дисперсий стирол-акриловых сополимеров, промышленно выпускаемых в ООО «Компания Хома» и применяемых в качестве эластификаторов 2-х компонентных полимерцементных клеев и гидроизоляционных мембран для бетонных оснований.

Результаты проведенной работы:

- методом эмульсионной полимеризации синтезированы дисперсии стирол-акриловых сополимеров с температурой стеклования от минус 35°C до 0°C;

- подобраны составы сополимеров, обеспечивающие адгезию и эластичность полимерцементных клеевых и гидроизоляционных слоев;

- применены эмульгирующие системы, обеспечивающие как стабильное качество дисперсий при проведении синтеза, так и отсутствие коагуляции полимера на стадии затворения цемента, что обеспечивает требуемую консистенцию рабочих составов при нанесении.

Введение полимерной дисперсии в состав полимерцементных клеев определяет быстрое схватывание и набор прочности клеевого соединения с повышенными адгезионными характеристиками.

Проведены испытания по ГОСТ Р 56387-2018 при фиксировании плитки из керамгранита к бетонной поверхности с применением полимерцементных клеевых составов на основе стирол-акриловых дисперсий homacryl 126Н, novopol 001А и референтного продукта.

При оценке адгезионных свойств клеевого соединения установлено, что характер отрыва во всех случаях когезионный по бетонному основанию, а межслойная адгезия с участием полимерцементного клея превышает значение 1,7 МПа (при нормах не ниже 1,0 МПа). Сформированный клеевой шов устойчив к ударам, вибрации, перепадам температуры, старению, а также к разбавленным химическим агентам.

Наличие полимерной дисперсии в гидроизоляционных обмазочных составах позволяет сформировать защитную мембрану на бетонном основании (обычно толщиной 2 мм) с повышением его водонепроницаемости, при обеспечении адгезии, прочности и эластичности покрытия, сохраняющихся и в области отрицательных температур.

Изучены свойства составов с использованием стирол-акриловых дисперсий homacryl 125Н, homacryl 126Н, homacryl 127Н. При сравнении достигнутых свойств в разные периоды твердения (7 и 28 суток) зафиксировано укрепление структуры полимерцементных покрытий.

Доказано влияние состава сухой строительной смеси на свойства полимерцементной мембраны. Соотношение основных компонентов и введение в сухую смесь добавок (пеногасителя, пластификатора, армирующих волокон) оказывают значительное влияние на физико-механические свойства пленки и гидроизоляционные свойства полимерцементного покрытия.

Литература

1. Черкинский Ю. С. Полимерцементный бетон. М.: Стройиздат -1984. 212 с.
2. Попов К. Н. Полимерные и полимерцементные бетоны, растворы и мастики. М.: Высшая школа -1987. 72 с.
3. Кривобородов Ю. Р., Катаев С. А. Влияние полимерных добавок на свойства тампонажных цементов // Техника и технология силикатов – 2014 – Т. 21 -№ 4, С. 26–28.
4. Анисимова С. В., Шурыгина Ю. Н., Павликова С. М., Коршунов А. Е. Полимерные водные дисперсии в технологиях применения сухих строительных смесей // Строит. матер. -2018 -№ 3, С. 80–84.

Модификация стирол-акриловых композиций каолином, активированным в аппарате вихревого слоя

*В. Ф. Строганов (svf08@mail.ru), Д. И. Каримуллина,
Р. К. Табаева, М. О. Амельченко*

*Казанский государственный архитектурно-строительный
университет*

Одним из доступных и широко применяемых способов защиты строительных конструкций и изделий от факторов внешнего воздействия, в том числе агрессивных сред, является применение стирол-акриловых лакокрасочных композиций [1]. Известно [2], что свойства покрытий (ЛПК) во многом определяются видом наполнителя, а также уровнем их межмолекулярного взаимодействия (ММВ) с компонентами ЛПК. Для обеспечения повышения уровня эксплуатационных показателей покрытий за счет увеличения ММВ используют способы активации наполнителей, среди которых наиболее перспективным является применение аппарата вихревого слоя [3-4].

В этой связи, целью работы являлось исследование влияния активации наполнителя-каолина в аппарате вихревого слоя на свойства стирол-акриловых лакокрасочных покрытий.

Аппарат вихревого слоя (АВС) является диспергирующим устройством принцип действия, которого основан на применении вращающегося магнитного поля к мелющим телам, которые под его действием совершают хаотичные движения в емкости с наполнителем, обеспечивая его диспергирование [4].

В результате дисперсного анализа установлено, что измельчение в АВС позволяет увеличить степень дисперсности наполнителя до 6 мкм. Высокая дисперсность активированного каолина способствует более равномерному распределению компонентов в объеме покрытия, что обуславливает возможность повышения эксплуатационных характеристик (табл. 1).

Установлено, что уровень показателя смываемости лакокрасочных покрытий, наполненных активированным каолином, значительно снижается - в 3,5 раза. Полученный результат можно объяснить образованием более плотной структуры ЛПК, препятствующей механическому воздействию и проникновению жидких сред, что подтверждается снижением уровня значений водопоглощения более чем в 2,5 раза.

Таблица 1. Результаты определения характеристик лакокрасочных покрытий

Показатели	Значения показателей лакокрасочного покрытия, наполненного каолином	
	неактивированный	активированный
Смываемость, г/м ²	17,8	4,8
Водопоглощение, %	15,1	5,2
Влагопоглощение, %	5	4,4
Адгезионная прочность к ЦПР, МПа	2,01	3,22

Следует также отметить снижение показателя влагопоглощения до 4,4 % и высокий уровень адгезионной прочности к цементно-песчаной поверхности (ЦПР), что очевидно обусловлено увеличением площади контакта ЛПК с защищаемой поверхностью в связи с более высокой дисперсностью наполнителя – активированного каолина, что схематично показано на рисунке.

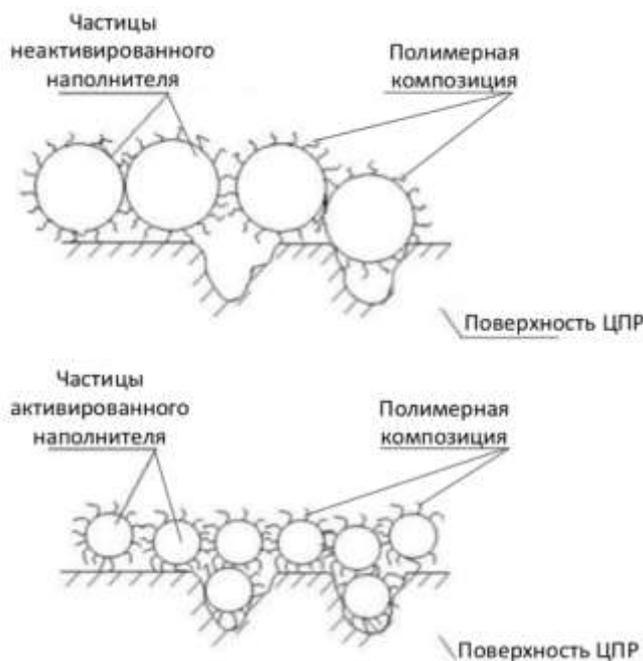


Рисунок - Схематичное изображение влияния высокой дисперсности активированного каолина на увеличение площади контакта между субстратом и композицией

Стойкость к действию агрессивных сред является важным параметром при определении долговечности лакокрасочного покрытия. В

качестве определяемых и контролируемых параметров выбраны изменение цветовых характеристик поверхности ЛПк (ГОСТ Р 52490-2005) до и после их экспонирования, а также состояние внешнего вида поверхности покрытий.

Установлено, что при экспонировании образцов лакокрасочных покрытий в агрессивных средах наибольшей стойкостью обладают ЛПк, наполненные активированным каолином. При наполнении композиций неактивированным каолином наблюдали частичное разрушение пленки при воздействии щелочной среды и отслоение ее в верхней (неэкспонируемой) части.

В эксперименте определения цветовых характеристик отмечено, что начальные цветовые характеристики покрытий, наполненных неактивированным и активированным каолинами (табл. 2), отличаются друг от друга незначительно.

Таблица 2 - Результаты вычисления параметров цветового различия лакокрасочных покрытий после их экспонирования в агрессивных средах

Среда экспонирования	Значение координат цветовых характеристик ЛПк					
	Исходный каолин			Активированный каолин		
	L	a	b	L	a	b
Исходный образец	90	2	2	88	1	0
H ₂ SO ₄	87	3	4	94	1	2
NaOH	87	2	2	86	1	2
H ₂ O	88	2	2	83	2	2

При анализе результатов по изменению цветовых характеристик после экспонирования ЛПк в агрессивных средах (табл. 3) установлено, что наибольшее изменение происходит у покрытий, наполненных активированным каолином, что выражается в более высоких значениях полного цветового различия (ΔE_{ab}^*), по сравнению с ЛПк на исходном наполнителе. Следует также отметить сдвиг координат у покрытий в сторону желтых тонов (Δb^*), что может свидетельствовать о химических процессах старения стирольной составляющей пленкообразователя [5-6].

Таблица 3. Результаты вычисления параметров цветового различия лакокрасочных покрытий после их экспонирования в агрессивных средах

Среда экспонирования	Значение параметров			
	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE_{ab}^*
Наполненные исходным каолином				
H ₂ SO ₄	-3	1	2	3,74
NaOH	-3	0	0	3,00
H ₂ O	-2	0	0	2,00
Наполненные активированным каолином				
H ₂ SO ₄	6	0	2	6,32
NaOH	-2	0	2	2,83
H ₂ O	-5	1	2	5,48

Таким образом установлено, что наполнение ЛПк каолином, активированным в аппарате вихревого слоя, обеспечивает более равномерное распределение его в объеме покрытия. Предполагаемое повышение уровня межмолекулярных взаимодействий активированного каолина с компонентами лакокрасочной композиции способствует формированию структуры ЛПк, обеспечивающей повышение уровня эксплуатационных показателей: смываемость в 3,5 раза, водопоглощение в 2,5 раза и адгезионной прочности в 1,5 раза и действию агрессивных сред.

Литература

1. Иващенко Ю.Г., Фомина Н.Н., Исмагилов А.Р. Анализ стирол-акриловых дисперсий как связующих для красок строительного назначения // Вестн. БГТУ им. В.Г. Шухова – 2018 - №, С. 6-11.
2. Silaeva A.A., Kuznetsova V.A., Kurshev E.V., Timoshina E.A. Influence of the Dimensions of the Reinforcing Filler on the Technological and Functional Properties of Paint and Varnish Materials (PVM) // Inorganic Mater. Appl. Res. – 2022. – V. 12. №4, P. 1109–1115.
3. Войтович В.А., Шварев Р.Р., Захарычев Е.А. и др. Эффективность применения аппаратов вихревого слоя в процессах измельчения порошковых материалов // Новые огнеупоры – 2017 - №10, С. 48-53.
4. Vdovin E.A., Stroganov V.F., Konovalov N.V. Modification of Road Soil Cement with Activated Fillers // Lecture Notes in Civil Eng. – 2021, P. 335–345.
5. Прокопчук Н.Р., Крутько Э.Т., Глоба А.И. Химическая модификация пленкообразующих веществ – Минск: БГТУ, 2012 – 381 с.
6. Bociąga E. Trzaskalska M. Influence of ageing on the gloss, color, and structure of colored ABS // Color Res. & Appl. – 2016 – V. 41 -№4, P. 392–398.

Эффективный термостойкий антипор для пропитки литья

*Н. А. Устюжанцева, О. С. Сивохина, А. Ф. Мурох,
О. А. Синеокова (sineokova@nicp.ru)*

НИИ полимеров

Микропоры в литых заготовках и деталях, изготовленных методом порошковой металлургии, могут приводить к ухудшению характеристик деталей и узлов машин, вплоть до их полной непригодности к эксплуатации [1].

Эффективным способом борьбы с пористостью является вакуумная пропитка изделий специальными составами малой вязкости (антипорами), которые под действием вакуума глубоко проникают в поры, раковины и трещины детали. Правильно пропитанные детали остаются герметичными и могут выдерживать нагрузки давления до прочности на разрыв самой отливки [2, 3].

АО «НИИ полимеров» выпускает пропитывающие составы марки Анатерм-ПК80, которые представляют собой однокомпонентные продукты [4]. Благодаря низкой вязкости (вязкость 8-20 мПа·с) состав легко проникает в мельчайшие поры материала, где быстро отверждается при температуре 90-120°C, образуя прочный, химически и термически устойчивый полимер, надежно герметизирующий изделия. В то же время, антипор Анатерм-ПК80 при отверждении образует полимер с высокой твердостью и хрупкостью, что при больших ударных нагрузках, вибрации и давлении может привести к растрескиванию полимера, что в свою очередь может повлечь за собой потерю целостности и протечкам деталей.

Целью данной работы являлось создание более совершенной марки антипора с расширенным температурным диапазоном эксплуатации и хорошей смываемостью, который по свойствам должен не уступать импортному пропитывающему составу марки Ultraseal PC504-66 (Великобритания).

По заявлению производителя состав Ultraseal PC504-66 обладает высокой химической стойкостью; широким температурным диапазоном эксплуатации (от -50°C до 220°C); хорошей стойкостью к термоциклированию; стойкостью к высоким давлениям и вакууму. Важной характеристикой антипора является его хорошая смываемость водой с поверхности деталей, что обеспечивает их дальнейшее надежное покрытие лакокрасочными и антикоррозионными материалами. При

отверждении Ultraseal PC504-66 образуется эластичный полимер, что помогает предотвратить потерю адгезии и растрескивание полимера при повышенных нагрузках. Для приготовления рабочего раствора Ultraseal PC504-66 необходимо смешать основу с катализатором в определенном соотношении, что приводит к уменьшению срока годности состава в два раза.

При разработке нового антипора Анатерм-ПК82 были исследованы различные мономеры, сшивающие агенты и полимерные загустители, а также разные поверхностно-активные вещества, обеспечивающие смываемость неотвержденного состава.

Проведены сравнительные испытания ранее разработанного пропитывающего состава Анатерм-ПК80, импортного материала и антипора Анатерм-ПК82. Для оценки термостойкости отвержденных полимеров применяли термогравиметрический анализ (прибор TG 209 F3 Tarsus (фирма Netzsch, Германия) в температурном интервале 40÷600°C, со скоростью нагрева 10 К/мин, среда – азот. Результаты испытаний представлены в таблице.

Таблица - Свойства пропитывающих композиций

Наименование показателей		Анатерм ПК 80	Анатерм ПК 82	Ultraseal PC 504/66
Внешний вид		Подвижная жидкость желтого цвета	Подвижная жидкость соломенного цвета с люминисценцией	
Кинематическая вязкость при температуре (20,0±0,1)°С, мм ² /с		8-20*	14-17	15
Плотность при (20,0±0,1)°С, г/см ³		1,072-1,1	1,005-1,01	1,005-1,015**
Поверхностное натяжение, мН/м		35	25-28	24
Полимеризационная активность при (90±1)°С, мин		3-8	3-6	3-5
Твердость полимера по Шор А		90-95	73-80	63-68
Температура потери % массы образца полимера, °С	5%	240,2	154,1	144,0
	10%	263,1	185,7	162,4
	20%	284,9	242,9	194,9

* по ТУ, ** по данным информационного листа

Как видно из таблицы, антипор Анатерм-ПК82 по термостабильности превосходит импортный материал Ultraseal PC 504/66. За счет оригинальной системы модифицирующих добавок для снижения поверхностного натяжения Анатерм-ПК82 обладает более эффектив-

ными смачивающими свойствами и высокой смываемостью по сравнению с Анатерм-ПК80.

Разработанный антипор Анатерм–ПК 82 представляет собой однокомпонентный низковязкий продукт горячего отверждения, предназначенный для вакуумной пропитки с целью герметизации литых деталей из различных металлов, изделий порошковой металлургии. Благодаря хорошим смачивающим свойствам он легко проникает в мельчайшие поры материала в процессе вакуумной пропитки и быстро отверждается при температуре 90-120°C, с образованием прочного, не жесткого, химически и термически устойчивого полимера, надежно герметизирующего изделия.

Достоинствами антипора Анатерм-ПК 82 является поставка в готовом к применению однокомпонентном состоянии, отсутствие растворителей и веществ, вызывающих коррозию, низкий расход, высокая термостойкость и химстойкость ко многим агрессивным средам, эффективное смачивание и хорошая смываемость водой.

Литература

1. Третьякова Н. В. Технология конструкционных материалов: Основы металлургического производства. Основы литейного производства. Уч. пособие. Иваново: ФГБОУ ВПО «Ивановский гос. энергетический ун-т им. В. И. Ленина» - 2012, 107 с.

2. Евсеев В. И., Ткаченко С. В. Исправление дефектов литья и герметизация пористости деталей // Технологии - 2012 - № 12, С. 8-12.

3. Москвичев А. Н. Герметизация пор в литых заготовках и изделиях порошковой металлургии // Клеи, герметики, технологии - 2005 - №1, С. 11-15 и -№ 2. С. 24-33.

4. Мурох А.Ф., Бадрызлова М.П., Кленович О.Н. и др. Современные пропитывающие материалы и технологии // Литейщик России – 2011 - №11, С. 45-46.

Акриловая клеевая композиция с двойным механизмом отверждения

В. А. Варакина, О. А. Синеокова (sineokova@nicp.ru),

О. С. Сивохина, Н. А. Устюжанцева

НИИ полимеров

Анаэробные герметизирующие материалы широко применяются в промышленности и имеют отличительную способность сохранять свои свойства при контакте с кислородом воздуха и быстро полиме-

ризоваться в узких зазорах между металлическими поверхностями. При этом преимущество анаэробных герметиков сохранять свои свойства в присутствии кислорода воздуха является одновременно и их недостатком, т. к. наличие неотвержденного герметика на поверхности при дальнейшем контакте деталей может привести к самопроизвольному склеиванию. В связи с этим разрабатываются анаэробные клеевые композиции (АКК) с двойным механизмом отверждения: в зазоре – по анаэробному механизму, а на поверхности – с использованием УФ-облучения [1].

Анаэробные герметики марки Анатерм применяются для установки подшипников, втулок, заглушек и прочих цилиндрических деталей. Применение герметиков в соединении «вал-втулка» позволяет исключить механические средства крепления. При этом повышается несущая способность узла, приобретается дополнительная прочность на аксиальный сдвиг, обеспечивается равномерное распределение нагрузки на детали.

В качестве полимеризационной основы разрабатываемого герметика были исследованы поли- и монофункциональные мономеры с объемными заместителями. С целью регулирования свойств (вязкость, скорость отверждения, прочность, адгезия) в композиции использовали реакционноспособные олигоуретан-(мет)акрилаты, синтезированные на основе Лапуролов, с различной молекулярной массой, полифуриты, (мет)акриловые кислоты, изоцианаты различного строения. Также проведена работа по исследованию различных систем инициирования, в том числе фотоинициирования, и ингибирования. Варьированием молекулярной массы ОУА можно достигнуть различной вязкости композиции и физико-механических свойств отвержденного полимера.

Важным компонентом УФ-отверждаемых АКК являются фотоинициаторы, которые в зависимости от строения по-разному влияют на скорость полимеризации. Изучение влияния содержания фотоинициатора показало, что оптимальной концентрацией является ~3% масс., при которой достигается максимальная степень отверждения.

Методом фото-ДСК исследовано влияние компонентов иницирующих систем на скорость фотополимеризации модельной композиции (рисунок). Показано, что в заданных условиях наиболее предпочтительным являются фотоинициаторы Irgacure-651 и Omnirad-1173.

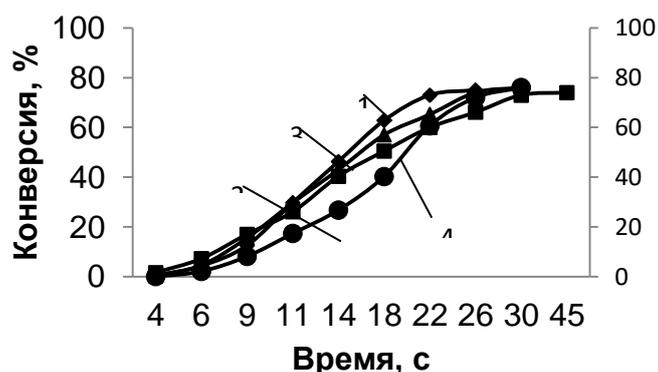


Рисунок - Зависимость степени конверсии в течение времени для различных марок фотоинициаторов: 1 – α,α-диметокси-α-фенилацетофенон (Irgacure-651), 2- 1-гидрокси-циклогексил-фенил-кетон (Irgacure-184), 3 - 2-гидрокси-2-метил-1-фенил-1-пропанон (Omnirad-1173), 4 – металлоцен (Irgacure-784)

Применение фотооблучения ведет к образованию полимера на поверхности готового изделия, изолируя неотвержденный герметик, находящийся в узком зазоре от проникновения кислорода воздуха, тем самым способствуя увеличению скорости анаэробного отверждения.

Таблица - Свойства УФ-отверждаемой АКК марки Анатерм-53

№	Наименование показателей	Результат
1	Внешний вид	Жидкость светло-желтого цвета
2	Кинематическая вязкость при температуре (25±0,1)°С, мм ² /с	600
3	Прочность при аксиальном сдвиге при температуре (25,0±0,1)°С, сталь 45, через 24 ч, МПа	22
4	Время отверждения на поверхности под воздействием УФ-излучения, с	40
5	Температурный диапазон эксплуатации, °С	-60...+150
6	% сохранения исходной прочности после термоциклирования: 3 цикла – 40°С (1 час) ÷ +100°С (1 час)	100
7	% сохранения исходной прочности после выдержки при +150°С в течение 100 ч	100
8	Влагостойкость (% сохранения исходной прочности): +35°С, 98% влажность, 6 сут.	100
9	Стойкость к химическим средам (% сохранения исходной прочности):	
	- антифриз +110°С, 130 ч,	100
	- диз. топливо +130°С, 130 ч,	100
	- машинное масло +130°С, 130 ч,	100

В результате проведенных исследований была получена оптимальная фотоотверждаемая анаэробная композиция, в рецептуре которой применялись различные мономер-олигомерные смеси, системы фотоинициирования и стабилизации.

Анатерм-53 успешно испытан и внедрен в производство на АО «Автоэлектроника» (г. Калуга) и в настоящее время выпускается по ТУ 20.52.10-647-33947252-2022.

Литература

1. Аронович Д. А., Синеокова О. А., Зайтова Н. В. и др. УФ-отверждаемые анаэробные клеевые композиции // Клеи, герметики, технологии. 2014. № 5. С. 5-9.

Снижение удельного объемного сопротивления металлсодержащего наполнителя при создании высоконаполненной полимерной композиции

*О. И. Сидоров (soyuz@fcdt.ru), А. Н. Осавчук, Д. А. Федоров
ФЦДТ «Союз»*

При создании высоконаполненных полимерных композиций необходимо решение проблемы снижения электризации металлсодержащего наполнителя. В связи с этим целью исследований было изучение влияния ионных жидкостей (ИЖ), нанесенных на поверхность наполнителя на его объемное удельное сопротивление. Известно, что ИЖ обладают высокой удельной электропроводностью [1,2]. В результате проведенных электрофизических исследований определено удельное объемное сопротивление ионных жидкостей (ИЖ) с различным химическим строением аниона: 1-этил-3-метилимидазолий тиоцианат (I) и 1-этил-3-метилимидазолий дицианамид (II), которое составляет $\sim 10^3$ Ом*м.

Разработан технологический процесс нанесения ИЖ на металлсодержащий наполнитель полимерной композиции, который заключается в растворении ИЖ в этаноле и обработке наполнителя полученным раствором с последующим вакуумированием. Показано, что применение ИЖ в количестве 3% от массы наполнителя снижает удельное объемное сопротивление наполнителя с 10^{11} до 10^8 Ом*м.



I



II

Проведенные исследования показывают перспективность использования ИЖ для снижения удельного объемного сопротивления электризующихся порошков [3] и повышения электропроводности создаваемых полимерных материалов [4].

Литература

1. Лебедев О. К., Культин Д. Ю., Кустов Л. М., Дунаев С. Ф. Ионные жидкости в электрохимических процессах // Ж. Российск. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева – 2004 - Т. XLVIII - № 6, С.59-73.
2. Выгодский Я. С., Лозинская Е. И., Шаплов А. С. Ионные жидкостинные перспективные среды для органического синтеза и синтеза полимеров // Высокомолек. соед., С. – 2001 - Т. 43 - №12, С.2350-2368.
3. Сидоров О. И., Осавчук А. Н., Федоров Д. А. Снижение удельного объемного сопротивления металлсодержащего наполнителя при создании наполненной полимерной композиции // Теоретические и экспериментальные исследования процессов синтеза, модификации и переработки полимеров. Тез. докл. VIII Всероссийск. (заочной) науч. конф. Уфа. - 2022, С.121-122.
4. Сидоров О. И., Евсеев Н. И., Беляков Д. А., Дубков К.А., Плешаков Д.В., Осавчук А. Н. Ненасыщенные поликетоны – олигомеры нового типа в качестве основы полимерных материалов с уникальным комплексом свойств // Теоретические и экспериментальные исследования процессов синтеза, модификации и переработки полимеров. Тез. докл. VIII Всероссийск. (заочной) науч. конф. Уфа. - 2022, С. 54-55.

Защитные покрытия для увеличения абразивной устойчивости изделий авиационного остекления из поликарбоната

*А. Ю. Буднев (p.peregud@yandex.ru), О. Ф. Просовский,
А. Н. Исамов, Ю. О. Просовский, Д. Е. Чечин, В. А. Смольянинов
ОНПП «Технология» им. А.Г. Ромашина*

Монолитный поликарбонат, применяемый в производстве остекления перспективного авиаконструктивного комплекса, нуждается в защите от абразивного воздействия внешних факторов. Незащищенный поликарбонат (ПК) не выдерживает испытания на истираемость, показывая разрушение на менее, чем 100 оборотах (ОСТ 3-1901-85). На данный

момент для защиты изделий используется импортный кремнийорганический лак, по аналогии с изделиями авиационного остекления из ПММА. Однако, в процессе эксплуатации было замечено растрескивание лакового покрытия при сверхзвуковых режимах полета, вызывающих воздействие повышенной температуры. Целью настоящей работы является проведение сравнительных испытаний эксплуатационных характеристик защитного тонкопленочного покрытия, нанесенного на ПК магнетронным методом в вакуумной камере, и лакового покрытия.

Нанесение покрытий на изделия с большой площадью возможно только с применением специальных технологий [1]. Для нанесения покрытия использована высоковакуумная напылительная установка вертикального типа, оснащенная планарными магнетронами длиной 2,2 м с ионным ассистированием процесса напыления и системой прямого оптического контроля на образце-спутнике. Установка позволяет наносить покрытия как на внутреннюю, так и на внешнюю сторону крупногабаритных изделий, в том числе на изделия с криволинейной поверхностью, с равномерностью $\Delta h \leq \pm 1\%$.

Известно, что многослойные покрытия на основе чередования материалов с высоким и низким показателями преломления позволяют добиться просветляющего (антиотражающего) эффекта [2]. Для дальнейших испытаний разработано несколько вариантов двухслойной тонкопленочной просветляющей конструкции, при которой слой диоксида кремния отделен от подложки тонким слоем другого оксида металла (диэлектрика) с высоким показателем преломления. Вместе с тем, применяя методику расчетов, толщины были подобраны таким образом, чтобы в результате получить просветляющее оптическое покрытие. Структура покрытия представлена на рисунке.

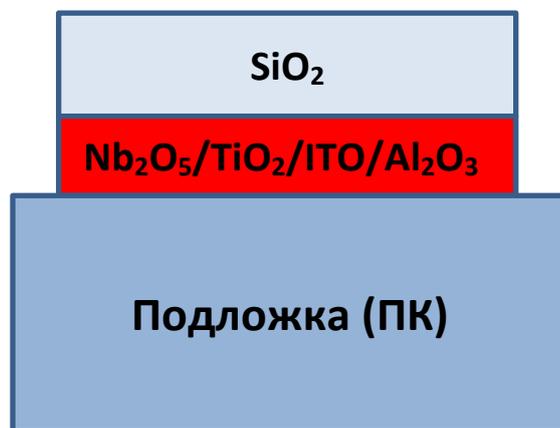


Рисунок - Структура двухслойного защитного покрытия

Для испытаний в качестве материалов первого слоя покрытия были выбраны диоксид титана (TiO_2), пентаоксид ниобия (Nb_2O_5), оксид индия-олова (ИТО) и оксид алюминия (Al_2O_3). Второй слой - защитный, диоксид кремния (SiO_2). В рамках экспериментальных исследований защитный лак и образцы с различными типами защитных оптических покрытий на ПК были испытаны на устойчивость при повышенных температурах и растяжении и на абразивную устойчивость.

По результатам проведенных экспериментальных исследований было установлено, что защитное покрытие на ПК на основе комбинации материалов $\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{SiO}_2$ показывает хорошие результаты при повышенных температурах и растяжении и приемлемые показатели абразивной устойчивости. Следует также отметить выраженный просветляющий эффект двуслойных интерференционных покрытий.

Литература

1. Anders A. Plasma and Ion Sources in Large Area Coatings: A Review // Surface and Coat. Technol. -2005 -V. 200(5-6), P. 1893-1906.
2. Мельников А.А., Щур П.А. Прозрачные электропроводящие антиотражающие покрытия на основе ИТО, SiO_2 , TiO_2 // Электронный научный журнал «Труды ВИАМ» -2019 -№ 8. DOI 10.18577/2307-6046-2019-0-8-56-66.

Оценка влияния молекулярно-массовых характеристик на адгезионные композиции на основе термоэластопластов

Е.И. Антман^{1,2} (*antman.eugene@mail.ru*),

*Л. Р. Люсова*², *Л. С. Шибряева*^{2,3}

¹*Воронежский филиал ФГБУ «НИИСК»*

²*Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова*

³*Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля РАН*

В ряду диен-винилароматических термоэластопластов наибольшее распространение получили бутадие-стирольные термоэластопласты, находящие все большее применение в области создания адгезионных композиций [1-3]. Однако, несмотря на уникальность проявляемых свойств таких материалов, одним из недостатков является низкая теплостойкость, обусловленная температурой стеклования жесткого блока. Одним из путей решения данной проблемы является замена стирола на альфа-метилстирол, имеющий значительно более

высокую температуру стеклования [4]. Также такие материалы представляют повышенный интерес для применения в области создания адгезионных композиций, так как в литературе практически отсутствуют сведения об использовании данных материалов.

Физико-механические свойства термоэластопластов на основе альфа-метилстирола (ДМСТ) достаточно изучены [5]. Они превосходят серийно производимые бутадиен-стирольные марки (ДСТ), а также обладают повышенной теплостойкостью и морозостойкостью [6]. Однако исследований в области структуры ДМСТ и ее влияния на адгезионные свойства не проводились. Данная работа посвящена изучению молекулярной структуры ДМСТ и ее влияния на адгезионные характеристики клеев из данных материалов.

Исследованы физико-механические свойства пленок термоэластопластов, отлитых из растворов в метиленхлориде, определены значения адгезионной прочности и липкости для модельных клеев на основе ДМСТ и ДСТ. Выявлено, что с увеличением условной прочности при растяжении увеличивается показатель липкости. Изучены молекулярно-массовые характеристики термоэластопластов с помощью метода гель-проникающей хроматографии, а также их микроструктура методом ИК-Фурье спектроскопии. Отмечено влияние фракционного состава и микроструктуры ДМСТ и ДСТ на их адгезионные свойства. Методами термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии установлены температурные и энергетические характеристики термоэластопластов, которые указывают на то, что образец ДМСТ имеет более подвижный бутадиеновый блок, отвечающий за адгезию материала.

Таким образом, применение ДМСТ в составе клеев видится перспективным направлением в области разработки новых адгезионных композиций.

Литература

1. Дорохова Т.Н. Рецептуростроение клеев из бутадиен-стирольных термоэластопластов: дисс. канд. техн. наук. Москва, 2012. – 142 с.
2. Мурзин В.С., Нечипоренко Е.В., Котова С.В., Наумова Ю.А., Люсова Л.Р. Дивинил-стирольные термоэластопласты как основа композиций // Каучук и резина -2021 -Т. 80 -№ 1, С.16-19.
3. Евтушенко В.А. Адгезионные композиции на основе бутадиен-стирольных термоэластопластов и их смесей: дисс. канд. техн. наук. Москва, 2010. – 149 с.

3. Li Y., Knauss D.M. Sequential Bulk Anionic Polymerization of α -Methylstyrene and Isoprene to Form Diblock and Triblock Copolymers // *Macromol. Chem. and Phys.* -2018 -V. 219 -№ 1, P. – 1700449

4. Фирсова А. В., Карманова О. В., Ситникова В. В., Блинов Е. Д. Бутадиен- α -метилстирольный термоэластопласт, синтез и свойства // *Вестн. ВГУИТ* - 2016 -№ 2, С. 218–222.

5. Е. И. Антман, Л. Р. Люсова, А. В. Фирсова Особенности поведения бутадиен- α -метилстирольного термоэластопласта в условиях повышенных и пониженных температур // *Каучук и резина* – 2022 – № 2, С. 84-87.

Синтез и свойства олигоуретанакрилатов для защитно-упрочняющих покрытий

***О. С. Сивохина (olgasivokhina@yandex.ru),
О. А. Синеокова, Д. А. Аронович
НИИ полимеров***

В настоящее время одним из распространенных способов передачи данных является использование волоконно-оптических линий связи. Они широко используются как в телекоммуникационных сетях, так и в волоконно-оптических датчиках физических величин и различных волоконно-оптических устройствах.

Передача информации осуществляется по оптическим волокнам – тонким нитям из кварцевого стекла. Для защиты оптических волокон от воздействия окружающей среды и механических повреждений, а также обеспечения стабильности их свойств, непосредственно в процессе вытяжки на них наносят защитно-упрочняющие покрытия (ЗУП) [1]. Наиболее широко применяются акриловые УФ-отверждаемые покрытия. Основу ЗУП составляют олигомеры различной природы, определяющие основные свойства отвержденных покрытий. Наиболее часто применяют олигоуретанакрилаты (ОУА) – продукты взаимодействия диизоцианатов, полиолов и гидроксикарбонатов. От строения этих соединений, их соотношения и условий реакции зависят свойства получаемых ОУА [2].

В качестве первичного слоя ЗУП используют составы, дающие в отвержденном состоянии эластичным покрытие с высоким относительным удлинением и низким модулем упругости, а также не иметь фазовых переходов во всем диапазоне рабочих температур [3].

Были синтезированы ОУА на основе 2,4-толуилдиизоцианата (2,4-ТДИ), акрилата пропиленгликоля (АПГ), полипропиленоксида

(ППО) и политетрагидрофурана (ПТГФ) различной молекулярной массы, а также их смесей (табл.1).

Таблица 1 – Соотношение исходных реагентов в полученных ОУА

Обозначение ОУА	Диол или смесь диолов	Соотношение исходных компонентов		
		2,4-ТДИ	диол	АПГ
ОУА-1000ТЛ	ППО-1000	2	1	2
ОУА-1000ТФ	ПТГФ-1000	2	1	2
ОУА-2000ТЛ	ППО-2000	2	1	2
ОУА-2000ТФ	ПТГФ-2000	2	1	2
ОУА-4002ТЛ	ППО-4000	2	1	2
ОУА-6000ТЛ	ППО-2000	4	3	2
ОУА-6000ТФ	ПТГФ-2000	4	3	2
ОУА-ЛФ-1	смесь ПТГФ1000 / ППО2000	4	3	2
ОУА-ЛФ-2	смесь ПТГФ1000 / ППО4000	4	3	2
ОУА-ЛФ-3	смесь ПТГФ2000 / ППО4000	4	3	2
ОУА-ЛФ-4	смесь ПТГФ2000 / ППО4000	4	3	2

Для полученных ОУА были определены физико-механические свойства и температуры стеклования методом ДСК (табл. 2).

Таблица 2 – Свойства синтезированных ОУА

Обозначение ОУА	σ , МПа	ε , %	E при $\varepsilon=2,5\%$, МПа	T_g , °C	$T_{пл}$, °C
ОУА-1000ТЛ	7	50	12	-21	-
ОУА-1000ТФ	6	52	15	-52	-
ОУА-2000ТЛ	3	55	6	-42	-
ОУА-2000ТФ	4	60	8	-72	22
ОУА-4002ТЛ	2	120	2	-48	-
ОУА-6000ТЛ	2	140	2	-46	-
ОУА-6000ТФ	3	120	3	-72	22
ОУА-ЛФ-1	2	90	4	-58	-
ОУА-ЛФ-2	2	170	3	-60	-
ОУА-ЛФ-3	1	150	1	-68	18
ОУА-ЛФ-4	2	180	2	-63	-

Из данных таблицы 2 видно, что с увеличением средней молекулярной массы диола образуются ОУА с более низкой температурой

стеклования. При этом увеличение средней молекулярной массы самого ОУА путем изменения соотношения диизоцианат:диол не приводит к существенному снижению температур стеклования.

Наиболее низкие значения температур стеклования достигнуты при использовании в качестве диола ПТГФ со средней молекулярной массой 2000 г/моль (ОУА-2000ТФ и ОУА-6000ТФ). Однако данные ОУА являются аморфными и имеют переход плавления в области 18-22°C. Наличие плавления является нежелательным при разработке рецептур ЗУП, т.к. температурные переходы в рабочем интервале температур (-60÷+40)°С негативно сказываются на стабильности свойств оптического волокна [4].

Были проведены работы по выбору необходимого соотношения полиоксиалкиленгликолей, обеспечивающего сохранение низкой температуры стеклования при отсутствии плавления конечного олигомера.

При варьировании соотношения между ППО и ПТГФ с различными молекулярными массами в диольной составляющей были получены ОУА с требуемыми прочностными характеристиками и температурами стеклования ниже минус 60°C. При этом фазового перехода плавления не наблюдалось. При использовании в качестве диола смеси ППО и ПТГФ удалось получить ОУА с требуемыми прочностными характеристиками и низкими температурами стеклования без переходов плавления.

На основании выбранных ОУА с низкими температурами стеклования и с отсутствием плавления были получены первичные покрытия, удовлетворяющие требованиям потребителя.

Литература

1. Masson F., Decker C., Andre S., Andrieu X. F. UV-curable formulations for UV-transparent optical fiber coatings. I. Acrylic resins // Prog. Org. Coat.-2004 - V.49 (1), P.1–12.

2. Maurya S.D., Kurmvanshi S.K., Mohanty S., Nayak S.K. A Review on Acrylate Terminated Urethane Oligomers and Polymers: Synthesis and Applications // Polym.-Plast. Technol. and Eng. -2018 -V.57 (7), P. 625-656.

3. С. Н. Лысенко, Э. Г. Огородова, Р. М. Якушев. Олигооксипропилен-акрилаты для первичного слоя полимерного покрытия световодов и способ их получения. RU2387634C1 (опубл. 2008 г.).

4. E.I. Montgomery, J.L. Ward, M.R. Clark. Non-crystal-forming oligomers for use in radiation-curable fiber, US Patent 6599956, publ. 2003, DSM (NL)

Современная анаэробная герметизирующая прокладка Анатерм-508

*Н. А. Бондаренко (nataermol@list.ru), О. С. Сивохина, А. Ф. Мурох
НИИ полимеров*

Динамичное развитие промышленного производства предъявляет все новые требования к используемым материалам. Так, в машиностроении при использовании анаэробных прокладок (АП) для уплотнения фланцевых соединений, появилась потребность в АП, обладающих более высокими потребительскими свойствами: повышенной термостабильностью, эластичностью, скоростью отверждения, в том числе на неактивных металлических поверхностях. Повышенные требования по этим показателям обеспечивают возможность перекрытия более широкого диапазона зазоров, длительную работоспособность изделий, ускорение процесса сборки и, в целом, повышают технологичность применения АП.

В связи с этим была разработана и исследована новая анаэробная герметизирующая прокладка. Ее разработка велась с учётом свойств импортного материала Локтайт-5182, являющегося модифицированным вариантом АП марки Локтайта-518 и предназначенной для нанесения в автоматическом режиме.

Наряду с высокой скоростью отверждения, было важным обеспечить достаточную жизнеспособность разрабатываемого состава. Ниже приведены некоторые свойства разработанной АП марки Анатерм-508 в сравнении с уже выпускаемым Анатерм-505 и импортными Локтайт-518 и Локтайт-5182 (таблица 1).

Представленные данные свидетельствуют о высокой скорости отверждения Анатерм-508 на различных металлах и его более высокой термостабильности в сравнении с известными АП. Следует отметить, что эластичность (ϵ) Анатерм-508 несколько ниже, чем у импортных герметиков. Однако, процент ее сохранения после термических испытаний значительно выше, что является важным при эксплуатации.

Термические свойства Анатерм-508 и Локтайт-5182 подтверждаются результатами ТГА, полученными на приборе TG209F3 Tarsus (ф. Netzsch, Германия) (рисунок, таблица 2). Испытания отвержденных образцов проводились в среде азота при скорости нагрева 10 °/мин.

Таблица 1 – Свойства анаэробных прокладок

Наименование показателей	Значение показателя			
	Анатерм 508	Анатерм 505	Локтайт 5182	Локтайт 518
1. $\sigma_{\text{отрыва}}$ через 24 ч, МПа, на образцах из:				
- ст. 12Х18Н10Т	9	-	-	-
- алюминиевого сплава	8	9	7	7
- ст. 45	9	10	9	8,5
2. $\sigma_{\text{отрыва}}$ через 1 ч, МПа, на образцах из:				
- ст. 12Х18Н10Т	7 (77%)*	-	-	-
- алюминиевого сплава	5 (62%)	4 (44%)	4 (57%)	3 (43%)
- ст. 45	7 (77%)	4 (40%)	5 (55%)	5 (59%)
3. $\sigma_{\text{отрыва}}$, МПа, после термоциклирования от -60°C до $+150^{\circ}\text{C}$ по 2 ч, (10 циклов) на образцах из:				
- алюминиевого сплава	5	18	12	11
- ст. 45	8	24	13	12
4. $\sigma_{\text{отрыва}}$, МПа, после прогрева при 150°C в течение 1000 ч Испытания холодными	14	-	3	-
5. $\sigma_{\text{отрыва}}$, % от исх., после прогрева при 150°C Испытания горячими	33	30	33	33
6. ε (%) отверждённого герметика**:				
- исходный	38	8	53	53
- после выдержки 7 сут. при 150°C	24	-	15	14
- после термоциклирования от -60°C до $+150^{\circ}\text{C}$ по 2 ч (10 циклов)	13	-	13	12

* в скобках – % от исходной прочности ($\sigma_{\text{отрыва}}$ через 24 ч);

** испытания проводили на плёнке, толщиной (0,15-0,3) мм, полученной из герметика с фотоинициатором Dagocur-1173, отверждённого при интенсивности светового потока $5-6 \text{ мВт} \cdot \text{см}^{-2}$ в течение 10 мин.

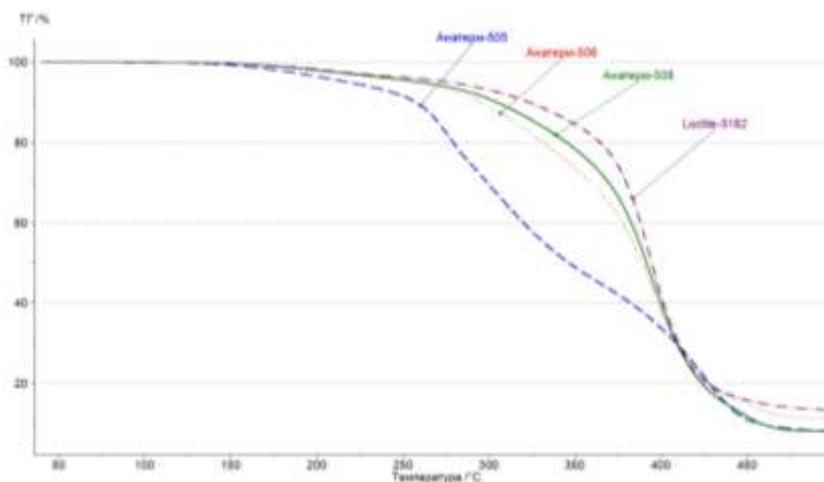


Рисунок – Термограммы отвержденных анаэробных прокладок

Таблица 2 – Результаты ТГА анаэробных прокладок

Образец	Температура, °С, потери массы образца		
	5 %	10%	20%
Анатерм-505	217,6	257,5	279,3
Анатерм-506	256,0	259,9	331,2
Анатерм-508	260,2	304,4	344,9
Loctite 5182	276,6	323,5	364,5

Высокие физико-механические показатели Анатерм-508 достигаются за счёт использования оригинальных уретанакрилатных мономеров. Свойства разработанной анаэробной прокладки приведены в таблице 3. Анатерм-508 успешно испытан в моторостроительном производстве и в настоящее время выпускается по ТУ 20.16.53-621-33947252-2019.

Таблица 3 – Свойства анаэробной прокладки Анатерм-508

Наименование показателя	Величина показателя
Внешний вид	Однородная тиксотропная масса оранжевого или ярко-красного цвета
Динамическая вязкость, мПа·с при 25 ⁰ С - А/2,5/6 - А/20/6	80 000 – 200 000 30 000 – 45 000
Жизнеспособность при 100 ⁰ С	48 ч
Время схватывания на образцах из стали марки 45 и алюминиевых сплавов, мин	20-40
Прочность при отрыве, $\sigma_{\text{отрыва}}$, МПа, на образцах из стали 45 и алюминиевого сплава - через 1 ч - через 24 ч	не менее 2 6-12
Остаточная прочность после воздействия (% от исходной): - тосола А-40 при 110 ⁰ С, 130 ч - дизельного топлива при 110 ⁰ С, 130 ч - машинного масла при 130 ⁰ С, 130 ч - бензина при 30 ⁰ С, 30 суток - минус 60 ⁰ С, 24 ч - + 40 ⁰ С и влажности 98 %, 30 сут.	80 100 100 100 100 100
Момент отвинчивания образцов из конструкционной стали М10х15 через 5 ч, Н·м	6-15

Связующие на основе эпоксиноволачных акрилатов

Н. А. Бондаренко (nataermol@list.ru), О. А. Синеокова
НИИ полимеров

На сегодняшний день достигнуты определенные успехи в области создания УФ-отверждаемых композиций, применяемых в различных отраслях промышленности. Основой таких композиций являются олигомер-мономерные составы, способные отверждаться под действием УФ-излучения. В зависимости от назначения конечного продукта в качестве загустителей в них используют, наряду с олигомерными уретан(мет)акрилатами различного строения и молекулярной массы, и эпокси(мет)акрилаты, полученные на основе эпоксидных смол.

Известно, что эпокси(мет)акрилаты получают в результате региоселективного нуклеофильного, сопровождающегося раскрытием цикла присоединения акриловой или метакриловой кислоты к эпоксидным соединениям, например простому диглицидиловому эфиру бисфенола А, в присутствии основных катализаторов, например гетероароматических соединений азота, третичных аминов, четвертичных аммониевых солей. При этом без дополнительной обработки получают пригодные к использованию и способные к полимеризации при помощи радикальных инициаторов мономеры [1].

Эпоксиноволачные смолы являются альтернативой эпоксидиановым смолам благодаря особенностям своего химического строения [2-4]. В молекуле эпоксиноволачных смол сочетается высокая реакционная способность эпоксидных смол (за счет наличия эпокси-групп) с термостойкостью, характерной для фенолоформальдегидных, из которых состоит главная цепь эпоксиноволачных смол (рисунок 1). Они представляют собой вязкие жидкости или твердые сплавы в зависимости от строения.

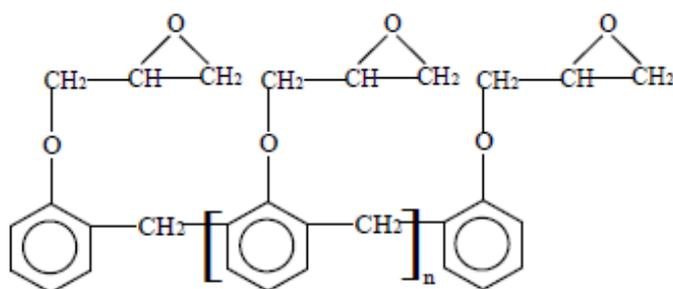


Рисунок 1 – Молекулярная структура эпоксиноволачных смол
(n - число повторяющихся блоков)

С целью повышения теплостойкости конечных продуктов представляло интерес получить связующие на основе эпоксиноволачных смол. В этом качестве были выбраны новолаци, имеющие невысокую вязкость. Такие продукты выпускала компания Olin (ранее Dow, США) под торговыми марками DEN-425, DEN-431, DLVNE-61, характеристики которых представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Свойства эпоксиноволачных смол

Марка смолы	Эпоксиэквивалентная масса, г/моль	Доля эпоксидных групп, %	Коэффициент функциональности	Вязкость, Па·с T=25°C	Показатель преломления n_D^{25}
DLVNE-61	155-170	25,9	3,1	4,5-6,5	1,557
DEN 425	169-175	24,5	2,5	9,5-12,5	1,581
DEN 431	172-179	24,2	2,8	1,1-1,7*	1,587

* при 51,7°C

Представленные смолы имеют низкую вязкость и высокий показатель преломления.

Синтезы эпоксиноволачных связующих проводили акрилизацией эпоксиноволачных смол при температуре 65-75°C в присутствии катализатора и ингибиторов. В качестве катализаторов использовали третичные амины, гетероароматические соединения азота, четвертичные аммониевые соли. Эпоксиноволачные связующие, полученные в присутствии катализаторов 2-(диметиламино)-этилметакрилат (ДМАЭМ) и диметилэтанолламин (ДМЭА), как известно [5], сохраняют высокую полимеризационную активность и высокую стабильность без отделения катализатора в течение года. Степень превращения эпоксидных групп непрерывно определяли в процессе реакции при помощи титрования согласно стандарту [6] (рисунок 2).

В результате синтезов были получены высоковязкие прозрачные бесцветные жидкости, характеристики которых представлены в таблице 2.

Методом фото-ДСК были изучены параметры фотоотверждения синтезированных продуктов (рисунок 3). В качестве фотоинициатора использовали 2-гидрокси-2-метил-1-фенил-1-пропанон. Показано, что олигомер на основе DEN-425 более чувствителен к УФ-облучению по сравнению с другими связующими.

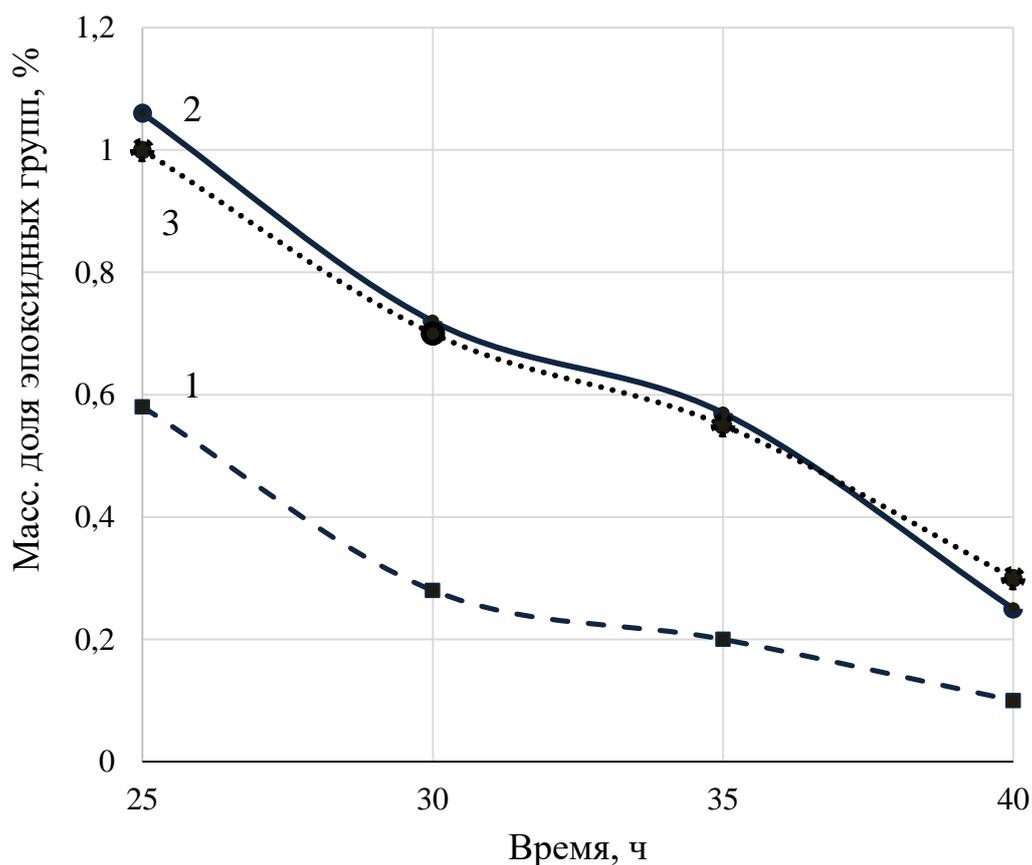


Рисунок 2 – Зависимость степени превращения эпоксидных групп от времени полимеризации связующих на основе:
1 – DLVNE 61, 2 – DEN 425, 3- DEN 431

Таблица 2 – Свойства связующих на основе эпоксиноволачных смол

Марка смолы	Кажущаяся вязкость по Брукфильду, мПа·с (при T = 40°C)	Кислотное число, мг KOH/г	Масс. доля эпоксидных групп, %	Показатель преломления n_D^{25}
DLVNE-61	53000	30,8	0,27	1,5400
DEN 425	63000	12,5	0,57	1,5625
DEN 431	85000	17,8	0,55	1,5660

Синтезированные эпоксиноволачные акрилаты были использованы в УФ-отверждаемых композициях в качестве загустителей. Они быстро отверждались по принципу свободно-радикального инициирования и обеспечивали высокую плотность сшивки отвержденного покрытия.

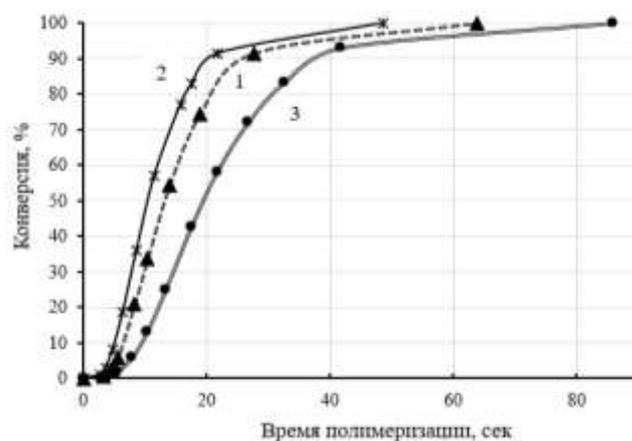


Рисунок 3 – Зависимость конверсии фотоотверждения от времени облучения связующих на основе: 1 – DLVNE 61, 2 – DEN 425, 3- DEN 431

Литература

1. Г. Гэфке, Т. Бюргель, М. Ляйтнер, Способ получения модифицированных эпокси(мет)акрилатных смол и их применение, RU 2648042 (опубл. 2017 г.)
2. Кочнова З. А., Жаворонок Е. С., Чалых А. Е. Эпоксидные смолы и отвердители: промышленные продукты – М.: ООО «Пэйнт-Медиа», 2006. – 200 с.
3. Чурсова Л. В., Панина Н. Н., Гребенева Т. А., Кутергина И. Ю. Эпоксидные смолы, отвердители, модификаторы и связующие на их основе – С.-Петербург: ЦОП «Профессия», 2020. 576 с.
4. Иржак В.И. Эпоксидные полимеры и нанокompозиты – Черноголовка: «Редакционно-издательский отдел ИПХФ РАН» 2021. 319 с.
5. Лихтеров В. Р., Пашкина Е. П., Лисовцева Н. А., Зверева Г. Ф. Способ получения 2,2-бис-[4-(3-метакрилоилокси-2-гидроксипропокси)фенил]пропана, применяемого в качестве сшивающего компонента композиционного материала, RU 2053998 (опубл. 1996 г.).
6. ГОСТ Р 56752-2015 Смолы и соединения эпоксидные. Методы определения массовой доли эпоксидных групп и эпоксидного эквивалента.

Исследования в области оценки качества клеевых соединений в машиностроении

*Н. С. Минчева, Е. В. Кречетова (kretchetova@bmstu.ru)
МГТУ им. Н. Э. Баумана*

Клеевые соединения широко применяются в различных областях, таких как автомобилестроение, станкостроение, самолётостроение, склеивание трубопроводов. Большие возможности для машиностроения открывает склеивание металлических конструкций. При этом достигается высокая механическая прочность, уменьшается вес конструкции [1].

Производство готовых изделий возможно только с использованием оценки качества продукции заданным требованиям. Контроль позволяет выявлять несоответствия, а также вносить корректировки в существующий технологический процесс, обеспечивая необходимый уровень качества получаемых изделий [2]. Полной классификации дефектов клеевых соединений к настоящему времени не существует. Это обусловлено отсутствием актуальной нормативной базы и большим количеством разных комбинаций сочетаемых материалов (различные природы соединяемых элементов, клеевые составы, применяемые для склеивания технологии).

К основным дефектам можно отнести: непрочлеи, пористый клеевой шов, утолщенный клеевой шов, неоднородный клеевой шов. Наиболее эффективно задачу выявления дефектов клеевых соединений можно решить с помощью пооперационного контроля на всех этапах технологического процесса склеивания. Однако, универсального метода контроля, позволяющего проводить такую оценку, в настоящее время нет. В связи с этим в МГТУ им. Н. Э. Баумана началась разработка нового подхода.

Суть разрабатываемого электроемкостного метода неразрушающего контроля заключается в измерении ёмкости соединения и, с использованием формулы емкости конденсатора (вид конденсатора зависит от вида соединяемых элементов), вычисление площади контакта. Для выявления работоспособности метода были проведены измерения емкости склеенных образцов и обработаны результаты этих измерений.

Значения измерений емкости некоторых склеенных образцов представлены на графике (рис.).

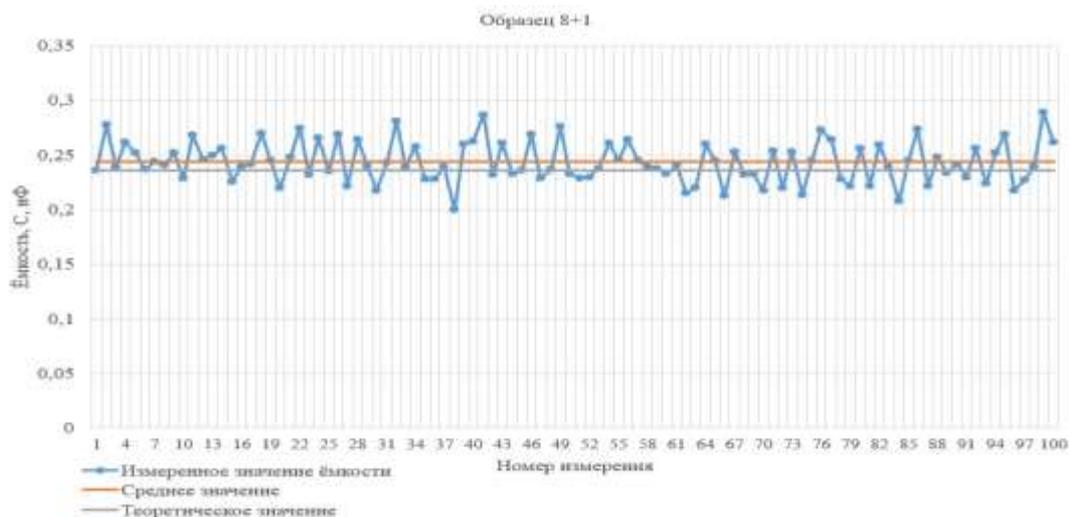


Рисунок - Обработка результатов измерений

При обработке значений получены следующие данные: значение относительной погрешности измерения площади составляет 3,3 % (сравнивались площадь теоретическая и вычисленная по результатам измерения емкости). В качестве теоретического значения использовались площади, рассчитанные по классической формуле плоского конденсатора, а также формуле, учитывающей влияние краевых эффектов (в данной работе использовалась формула для классического плоского конденсатора).

Таким образом, можно сделать вывод, что для получения качественного клеевого соединения необходимо учитывать качество поверхности образцов, не только геометрические параметры, но и корректно выбирать теоретические зависимости между формой склеиваемых деталей и выбираемой формулой для конкретного вида конденсатора.

Литература

1. Каблов В. Ф., Носенко В. А., Кейбал Н. А., Бондаренко С. Н. Клеи и технология склеивания деталей в машиностроении: учебное пособие. Старый Оскол: ТНТ – 2015. 188 с.
2. Калиниченко М. Л., Александров В. М. Контроль качества клеевых соединений // Машиностроение: республиканский межведомственный сб. науч. тр. - 2017. Вып. 30. -Минск: БНТУ, С. 110-118.

Исследования влияния шероховатости поверхности при использовании электроемкостного метода контроля

Д. С. Маркова, Е. В. Кречетова (krechetova@bmstu.ru)
МГТУ им. Н. Э. Баумана

В настоящее время клеевые соединения все чаще применяются в различных областях промышленности, успешно конкурируя со сварными, клепаными, паяными и другими. Применение адгезионного соединения в значительной степени снижает стоимость производства [1].

При оценке качества адгезионного соединения измеряют силу, необходимую для разрушения адгезионного соединения, отнесенную к площади адгезионного контакта. При оценке площади необходимо учитывать, что контакт поверхностей не идеален и происходит по фактическим площадям, на которые оказывает влияние шероховатость поверхностей [2]. В МГТУ им. Н. Э. Баумана разрабатывается методика оценки качества клеевых соединений, основанная на неразрушающем контроле с применением электроемкостного метода измерения.

При проведении исследования были взяты две группы образцов с показателями шероховатости R_a и R_z . Образцы в количестве 30 штук были ранжированы по параметрам шероховатости от наибольшего значения к наименьшему. Затем они объединялись в группы. В первую группу входили образцы, взятые попарно, то есть с близкими друг к другу значениями шероховатости. Во вторую – образцы с различными значениями, причем, чем ближе к центру группирования, тем меньше была разница между значениями параметров.

В ходе измерения и обработки результатов было установлено, что коэффициент корреляции имеет значение минус 0,1597 при параметре шероховатости R_a и значение минус 0,0934 при параметре шероховатости R_z , что свидетельствует о наличии слабой обратной корреляционной зависимости между этими параметрами.

При расчете коэффициентов корреляции для второй группы образцов установлено наличие корреляционной зависимости между значением шероховатости образцов и измеренного значения емкости склеенных образцов: коэффициент корреляции плюс 0,4731 при параметре шероховатости R_a и плюс 0,2735 при параметре шероховатости R_z , что свидетельствует о наличии слабой прямой корреляционной зависимости между этими параметрами.

Таким образом, наличие коэффициента корреляции со значением плюс 0,4731 показывает влияние состояния соединяемых поверхностей на площадь склеивания, что позволяет подтвердить предположение о наличии зависимости емкости склеенных образцов и шероховатости поверхности самих образцов.

Литература

1. Попов В.М. Создание высокопрочных клеевых соединений металлических конструкций // Технические науки. Электронный журнал -2012 -№ 6.
2. Суслов А. Г. Технологическое обеспечение параметров состояния поверхностного слоя деталей - М.: Машиностроение, 1987. 208 с.

Определение температуры стеклования препрегов методом ДСК

*К. И. Карезин (mailbox75@vniia.ru), Е. И. Попова, О. А. Белова,
Е. А. Зотова, Р. Е. Невский, А. В. Соковишин
ВНИИА им. Н. Л. Духова*

Препреги электротехнического назначения используются в качестве склеивающей прокладки отдельных слоев при изготовлении многослойных печатных плат и представляют собой материалы,

получаемые путем пропитки стеклоткани смесью модифицированных эпоксидных смол.

Одним из параметров, нормируемых изготовителем, является значение температуры стеклования ($T_{ст}$) слоистого материала, получаемого из препрега. Согласно ТУ, определение $T_{ст}$ отвержденного препрега проводят методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) по ГОСТ Р МЭК 61189-2. Данная методика достаточно универсальна, предусматривает широкие границы инструментальных параметров и не содержит численных значений метрологических характеристик.

Целью данной работы было адаптировать приведенный в ГОСТ метод к конкретным экспериментальным условиям и оценить метрологические характеристики полученной методики.

Для проведения исследований были взяты отвержденные образцы препрегов производства АО «Электромаш» (Россия) и их аналоги тайваньской компании ITEQ Corporation. Термограммы записывались дважды для каждого образца, расчет $T_{ст}$ проводился по переходу стеклования на втором нагреве со скоростью 20°C/мин.

Таблица 1 – Рассчитанные температуры стеклования препрегов

Препрег	Масса, мг	$T_{ст}$, °C	$T_{ст}$, среднее, °C	$T_{ст}$, по ТУ, °C
ЭМ-5Н-1078-63	13,54	159,8	159,2	Не менее 165
	12,47	158,5		
ЭМ-5-2116-57	15,96	174,8	176,2	Не менее 170
	16,90	177,6		
IT-180GNBS-Low Flow	10,40	182,3	183,0	Не менее 175
	10,69	183,6		
IT-180ABS-2116-53	17,92	176,2	177,5	Не менее 175
	17,68	178,8		

Погрешность методики оценивалась на двадцати образцах препрега ЭМ-5Н-1078-63, с учетом инструментальных погрешностей метода анализа, и составила $\pm 4\%$. Валидация методики выполнена на калориметрах двух типов: компенсационном и по тепловому потоку. В обоих случаях результаты оказались в пределах погрешности.

В отдельных случаях на термограммах препрегов не наблюдался видимый переход стеклования. По аналогии с подходом, описанным в работе [1], для решения данной проблемы было предложено проводить линейную аппроксимацию зависимости $T_{ст}$ от высоких скоростей нагрева, при которых переход стеклования выражен лучше, к значению скорости 20 °С/мин. Контроль правильности определения осуществляли на образцах, для которых можно было уверенно определить $T_{ст}$ как расчетным, так и экспериментальным способами. Полученные результаты приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Расчетные (экстраполированные) и экспериментальные значения температуры стеклования отвержденных препрегов

Препрег	Температура стеклования, °С		$\Delta T_{ст}$, °С (%)
	Эксперимент	Расчет	
ЭМ-5Н-1078-63	154,3±6,2	154,8	0,5 (0,3)
ЭМ-5-2116-57	176,2±7,0	178,7	2,5 (1,4)
IT-180GNBS-Low Flow	183,1±7,3	184,3	1,2 (0,7)
IT-180ABS-2116-53	179,3±7,2	182,1	2,8 (1,6)

Видно, что расчет $T_{ст}$ методом аппроксимации дает очень близкие к экспериментальным значения температуры стеклования. Наблюдаемые при этом коэффициенты корреляции зависимостей $T_{ст}$ от скорости нагрева образца оказались выше 0,993 для всех изученных препрегов.

Таким образом, в ходе исследования были разработаны методики определения температуры стеклования препрегов электротехнического назначения по перегибу на термограмме и методом экстраполяции зависимости $T_{ст}$ от скорости нагрева. Установлено, что в пределах погрешности результаты, получаемые обоими методиками, тождественны.

Литература

1. P. Liu, L. Yu, H. Liu, et al., Glass transition temperature of starch studied by a high-speed DSC // Carbohydrate Polymers. – 2009. – Vol. 77. – P. 250–253.

Органические производные Sb(V) с метакриловой кислотой как потенциальные сшивающие агенты акрилатной клеевой композиции

А. В. Гущин(gushchin4@yandex.ru),

Е. А. Лаханина, В. Р. Вахитов

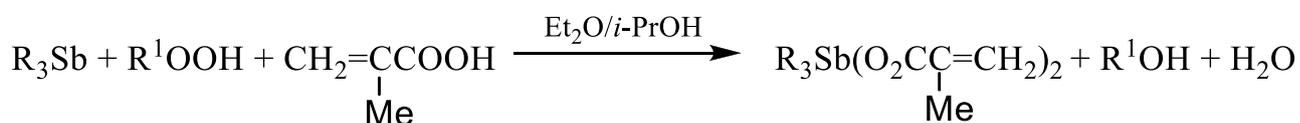
*Национальный исследовательский Нижегородский
государственный университет им. Н. И. Лобачевского*

Известно, что клеевые композиции позволяют склеивать материалы без предварительной обработки поверхностей и затвердевают при комнатной температуре. Это открывает новые возможности улучшения различных технологических процессов, заменяя сварные швы и механические крепежные детали.

В работах и патентах профессора В. А. Додонова подробно описаны разработанные им двухкомпонентные акрилатные клеевые композиции для термопластов, таких как ПВХ, ПП, ПЭ и тефлон [1-3].

Ранее было описано, что добавление диметакрилата трифенилсурьмы улучшает адгезионную прочность клеевого шва ПВХ-ПВХ, достигая значения 8,2 МПа при добавке всего в 0,5 масс. %. [4]. Добавка данного МОС показывает наилучшие результаты по сравнению с рядом производных трифенилсурьмы и трифенилвис-мута с акриловой, коричной и кротоновой кислотами.

В связи с этим нами были синтезированы диметакрилаты три-*пара*-толилсурьмы (1) и триметилсурьмы (2) с помощью удобного метода окислительного присоединения по уравнению (схема 1):



$\text{R} = p\text{-Tol, Me; R}^1 = \text{H, } t\text{-Bu}$

Схема 1.

По данным рентгено-структурного анализа (РСА) координация атома сурьмы в полученных диацилатах находится между тригональной бипирамидой и тетрагональной пирамидой. Атом металла имеет дополнительную донорно-акцепторную координацию на карбонильные атомы кислорода (рис. 1).

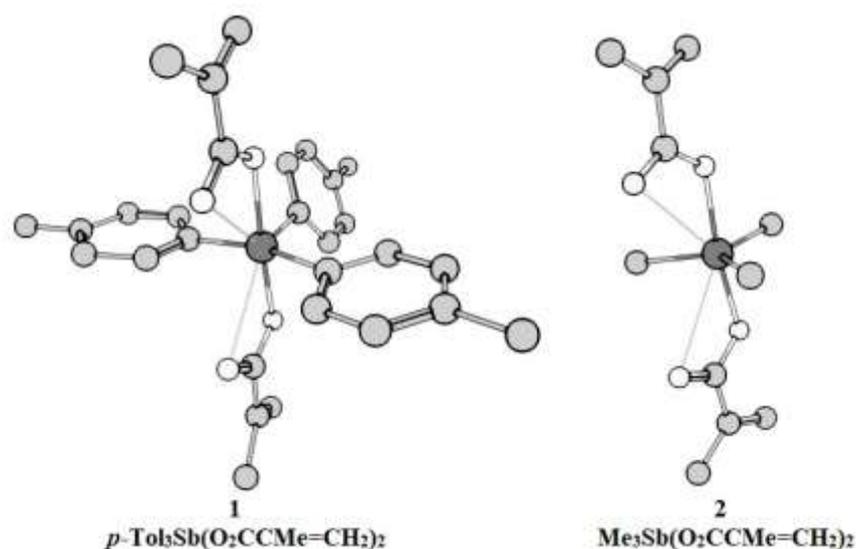


Рисунок 1 - Структуры соединений 1 и 2

Была проведена сополимеризация дикарбоксилата 2 с метил-метакрилатом с получением прозрачного полимера сшитого строения с массовой долей металла 18,1%.

Таким образом, были получены метакрилатные производные три-*пара*-толилсурьмы и триметилсурьмы и изучено их строение методами ИК, ЯМР и РСА. Они могут быть применены в качестве сшивающих агентов акрилатной клеевой композиции для ПВХ.

Литература

1. Додонов В. А., Ломакин С. С., Гуленова М. В. Характер действия малых добавок пара-хинонов на скорость отверждения и адгезионную прочность клеевого шва в акрилатной клеевой композиции // Клеи, герметики, технологии -2013 -№ 11, С. 29–33.
2. Разуваев Г. А., Додонов В. А., Жаров Ю. В., Краснов Ю. Н., Композиция для склеивания фторопласта и полиэтилена, SU1457392, заявл. 22.09.86; опубл. 10.03.96.
3. Додонов В. А., Жаров Ю. В., Краснов Ю. Н., Чесноков В. В., Сергеев С. А, Композиция для склеивания термопластов, SU1609117, заявл. 23.02.89; опубл. 27.03.96.
4. Додонов В. А., Верховых Р. А., Ломакин С. С., Гуцин А. В. Характер действия малых добавок органических пероксидов, олигоэфиракрилатов и металлоорганических диакрилатов на скорость отверждения и адгезионную способность клеевого шва // Клеи, герметики, технологии -2014 -№ 2, С. 19–23.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ, БЧ гос. задания, проект FSWR-2023-0025.

Исследование быстоотверждающихся клеев на основе алкоксицианакрилатов

*Кленович О.Н., Синеокова О.А.(sineokova@nicp.ru), Аронович Д.А.
НИИ полимеров*

Цианакрилатные клеи широко применяются в различных областях техники благодаря комплексу ценных свойств: однокомпонентность, высокая скорость отверждения при комнатной температуре, хорошая адгезия к большинству материалов, высокие прочностные характеристики, а также малый расход, отсутствие растворителей и др. Вследствие низкой токсичности, биосовместимости, способности к биоразложению цианакрилаты широко используются в медицине в качестве биоадгезивов для склеивания органов и тканей. Цианакрилатные наночастицы применяются в качестве носителей лекарственных средств пролонгированного действия. В последние годы цианакрилаты нашли применение в процессе получения моделей при 3D-прототипировании, в криминалистике при дактилоскопии, в стеклоиономерных цементах, для получения нановолокон, фоторезистов, супергидрофобных поверхностей, для создания биомиметических адгезивов в медицине. Объем мирового производства и потребления цианакрилатных адгезивов в настоящее время составляет более 10 тыс. тонн/год [1].

В АО «НИИ полимеров» разработаны и выпускаются различные клеи на основе цианакрилатов. Клеи ТК-200, ТК-201, Анатерм-ЭЦА, ЭЦА-РТ, ЭЦА-ЭО производятся на основе мономера – этил-2-цианакрилата. Основой клеев с более высокой эластичностью КМ-200, КМ-201, КМ-203 является этоксиэтил-2-цианакрилат (ЭЭЦА). Они находят применение в оптическом приборостроении, электронике, радиотехнике и др. отраслях точного машиностроения.

Известно, что алкоксиэтил-2-цианакрилаты более эластичны, чем алкил-2-цианакрилаты. Так, недавно методом индентирования пленок полимеров показано, что полиалкил (метил- и этил-2-цианакрилаты) имеют в 2,6 и 3,5 раза выше модуль упругости, чем поли(метоксиэтил)(МЭЦА) и поли(этоксиэтил)-2-цианакрилаты, соответственно. При этом напряжения при разрыве для поли(МЭЦА) более, чем в 3 раза выше, чем для поли(ЭЭЦА) при значениях модуля упругости 6,5 и 4,5 МПа, соответственно [2]. Нагрузка при разрушении клеевых соединений из алюминия на сдвиг с использованием МЭЦА

почти в 2 раза выше, чем для соединений с ЭЭЦА [3]. Следует также отметить меньшую цитотоксичность МЭЦА по сравнению с ЭЭЦА [4].

С целью расширения использования алкоксиэтил-2-цианакрилатов нами проведены сравнительные исследования двух мономеров МЭЦА и ЭЭЦА в составе клеевой композиции марки КМ-201 при склеивании различных металлических субстратов, а также температурной стойкости клеевых соединений (табл.).

Таблица – Прочностные характеристики клея марки КМ-201 на основе алкоксиэтил-2-цианакрилатов

Наименование показателей	Основа клея					
	МЭЦА			ЭЭЦА		
	сталь	Al	латунь	сталь	Al	латунь
Время фиксации, с	10	10	7	10	10	10
Прочность при отрыве при 20°C через 24ч, МПа	28,1±5,4	20,6±4,0	19,1±2,6	20,8±3,1	16,8±3,7	19,0±2,5
Прочность при отрыве при прогреве при 125°C 1ч, МПа*	1,1±0,5	1,0±0,4	-	0	0	-
Прочность при отрыве после 3х термоциклов от -60 до +100°C	31,1±5,5	-	-	19,9±4,6	-	-

*Испытано при 125°C

Из данных таблицы видно, что исходная прочность клея на основе МЭЦА на стали и алюминии выше, чем для клея на основе ЭЭЦА, что согласуется с данными, приведенными в [3]. Возможно, это связано с более высоким значением контактного угла смачивания для МЭЦА (58,3 град.), чем для ЭЭЦА (51,3 град.) [3]. Кроме того, видны значительные преимущества мономера МЭЦА по термическим характеристикам, что коррелирует с его более высокой температурой стеклования [4].

На практике важным показателем при сборке клеевых соединений является время открытой выдержки. Ранее было показано, что для клея Анатерм-ЭЦА на основе этил-2-цианакрилата этот показатель является критическим [5]. Сравнение времени открытой выдержки при склеивании разными мономерами приведено на рисунке 1.

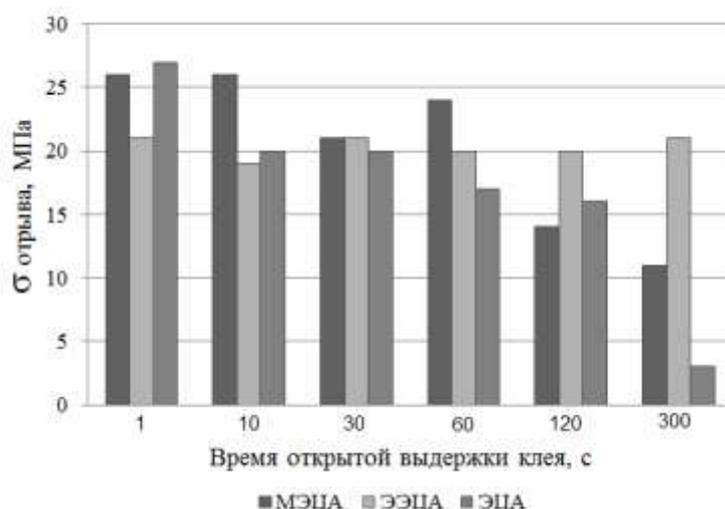


Рисунок 1 – Зависимость предела прочности при отрыве клеевого соединения на основе цианакрилатных мономеров от времени открытой выдержки

По-видимому, различие в данном показателе, в основном, связано с летучестью мономеров, которое максимально для этил-2-цианакрилата.

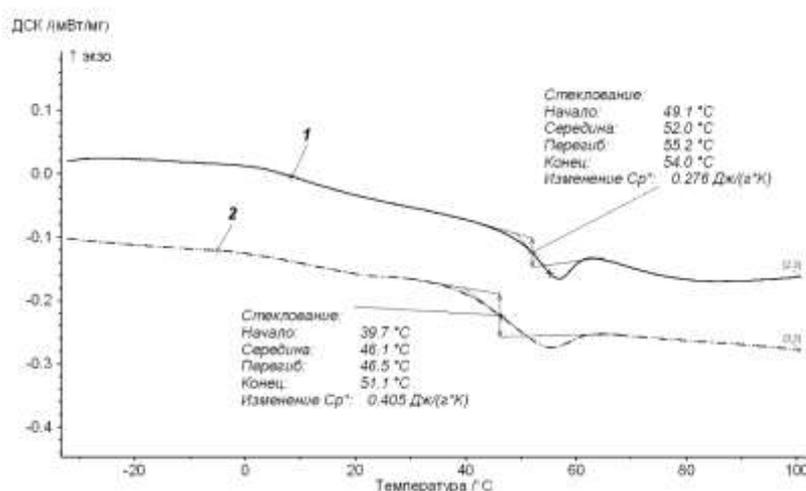


Рисунок 2 – ДСК-кривые отвержденного по анионному механизму клея на основе: 1– МЭЦА; 2 – ЭЭЦА

В качестве загустителя в клее КМ-201 применяется форполимер, получаемый радикальной полимеризацией мономера [6]. В связи с этим, методом ДСК проведено сравнение полимеров на основе МЭЦА и ЭЭЦА, полученных радикальной полимеризацией (рис. 3).

Проведенные нами исследования полимеров, полученных при отверждении по анионному механизму в зазоре между субстратами, методом ДСК подтвердили более высокую температуру стеклования

отвержденного клея на основе МЭЦА ($T_g=52^\circ\text{C}$) по сравнению с основной ЭЭЦА ($T_g=46^\circ\text{C}$) (рис. 2).

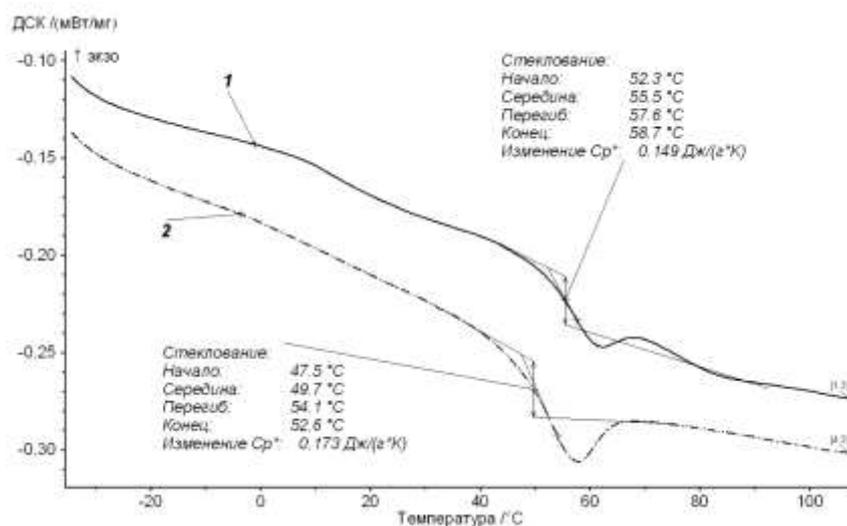


Рисунок 3 – ДСК-кривые полимеров, полученных по радикальному механизму: 1 – МЭЦА; 2 – ЭЭЦА

Из рисунков 2 и 3 видно, что различия в температурах стеклования цианакрилатных полимеров, полученных по анионному механизму, сохраняются и в цианакрилатных полимерах, полученных по радикальному механизму. В обоих случаях T_g МЭЦА выше, чем T_g ЭЭЦА.

Таким образом, сравнительный анализ алкоксиэтил-2-цианакрилатов показал преимущества МЭЦА в составе клеевых композиций по прочностным и температурным характеристикам.

Литература

1. Aronovich D.A Modern achievements in the field of cyanoacrylate adhesives: synthesis of cyanoacrylate monomers // Polym. Sci. D 2019. V.12. P. 401-409.
2. Altabal O., Wischke C. Analyzing the mechanical properties of free-standing PACA thin films using microindentation technique // Polym. 2022. V. 14(22), 4863.
3. Mizrahi B., Stefanescu C. F., Yang C. et al. Elasticity and safety of alkoxyethyl cyanoacrylate tissue adhesives//Acta biomaterialia. 2011, V.7(8), P. 3150-3157.
4. Barkan Y., Levinman M., Veprinsky-Zuzuliya et al. Comparative evaluation of polyacyanoacrylates // Acta Biomaterialia. 2017. V. 48, P. 390–400.
5. Аронович Д. А., Кленович О. Н., Хамидулова З. С и др. Исследование свойств цианакрилатного клея при склеивании алюминия и других субстратов // Клеи, герметики, технологии -2019 -№4, С. 2-8.
6. Трофимов Н. Н., Иванова О. Н., Пинчук Н. М. и др. Клеевая композиция, SU 744018. Бюлл. изобр. № 24, 1980 г.

**Исследование степени отверждения (полимеризации)
(мет)акриловых мономеров с помощью метода
ИК-спектроскопии на ИК-Фурье спектрометре IRAffinity
ф. Шимадзу (Япония)**

*Малышева А. А., Балашов С. В. (balashov@nicp.ru)
НИИ полимеров*

При отверждении мономерных клеевых соединений важным является контроль степени их превращения в процессе полимеризации. Это связано с влиянием конверсии на конечные физико-механические свойства клеевых соединений.

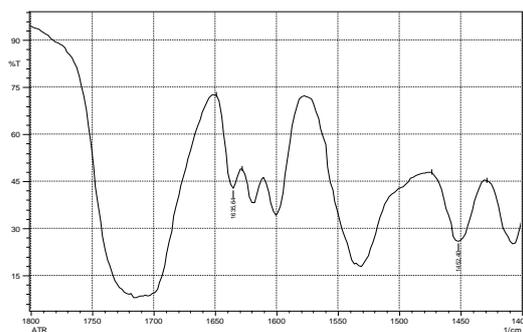
Для контроля степени полимеризации (мет)акриловых мономеров путем измерения конверсии их двойных связей нами был использован метод ИК-НПВО-спектроскопии (нарушенного полного внутреннего отражения) на спектрофотометре IRAffinity-1 фирмы Shimadzu путем сравнения спектров проб с разной степенью отверждения.

Расчет конверсии осуществляется путем измерения высоты (интенсивности) конкретных пиков на ИК-спектре исследуемых образцов и сравнением спектров исходного образца в жидком виде со спектром образца в отвержденном состоянии (опосредованно через интенсивность полос поглощения двойных связей до и после полимеризации).

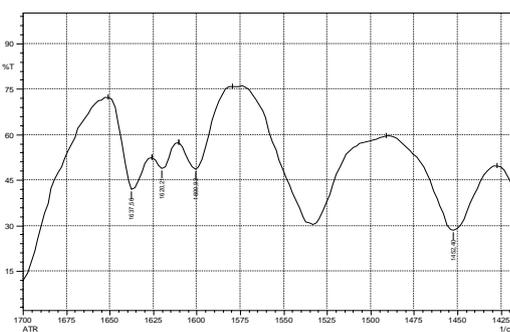
Спектры НПВО при отверждении образцов на основе олигоуретан(мет)акрилатов и (мет)акриловых мономеров (образец А и образец Б) снимали в средней ИК-области ($4000-400\text{ см}^{-1}$). Образцы, подвергали воздействию УФ-излучения, начиная с жидкого состава, с постепенным увеличением дозы облучения до полного отверждения.

Отверждение образцов разными дозами проводилось на установке SPDI, с использованием ртутной лампы, содержащей галогенид железа. Были получены пленки полимеров толщиной 100 мкм при интенсивности излучения 2 мВт/см^2 , доза варьировалась временем облучения. На рисунке 1 приведены спектры НПВО исходных жидких образцов.

ИК-спектры жидкого образца показывают характерное поглощение при 1635 см^{-1} , соответствующее С=С-связям метакрилатных групп. Для акрилатных групп характерно расщепление полосы поглощения С=С на две: при 1635 см^{-1} и $\sim 1620\text{ см}^{-1}$.



Образец А



Образец Б

Рисунок 1 - НПВО-спектры исходного (неотвержденного) образца (А) и образца (Б)

НПВО-спектры образцов, отвержденных при разных дозах облучения, приведены на рисунках 2-3.

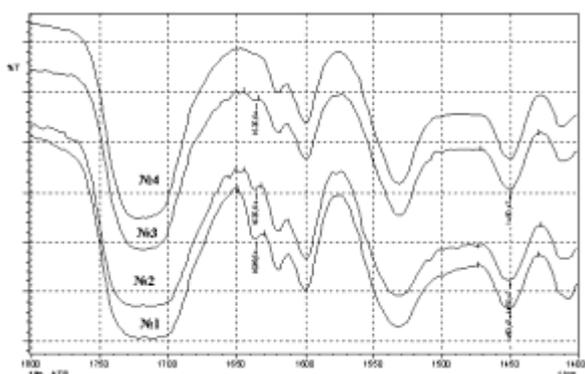


Рисунок 2 - НПВО-спектры пленок образца А при дозах облучения: 1-0,03; 2 - 0,1; 3 - 0,2; 4 – 0,6 Дж/см²

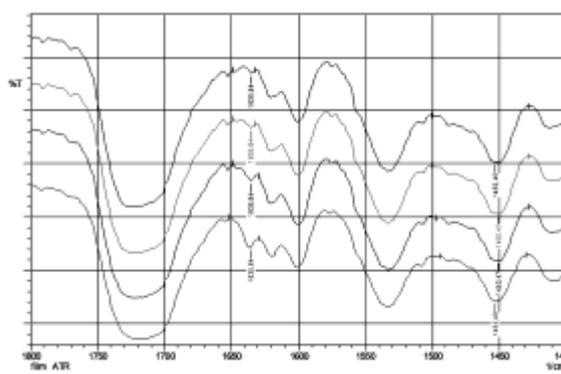


Рисунок 3 - НПВО-спектры пленок образца Б при дозах облучения: 1-0,03; 2-0,04; 3-0,08; 4-0,6 Дж/см²

Были выбраны контрольные полосы валентных колебаний С=С-связей при 1635 см⁻¹, позволяющие следить по изменению их интенсивности за полимеризацией исследуемых образцов. Для устранения возможного влияния толщины пленок при расчете было взято отношение интенсивностей $R = I_{1635\text{см}^{-1}} / I_{1450\text{см}^{-1}}$, где 1450 см⁻¹-полоса деформационных колебаний СН-связей (базовая линия проводится по крыльям полосы между ~1496 и ~1427 см⁻¹), взятая в качестве внутреннего стандарта. С помощью программной обработки спектров были рассчитаны интенсивности полос поглощения.

Конверсию С=С-связей (К) рассчитывали по формуле:

$$K = 100 - (R \times 100 / R_{\text{исх.}}), \text{ где}$$

$$R = I_{1635\text{см}^{-1}} / I_{1450\text{см}^{-1}};$$

$$R_{\text{исх.}} = I_{1635\text{см}^{-1}}^{\text{исх.}} / I_{1450\text{см}^{-1}}^{\text{исх.}}$$

Расчетные экспериментальные данные по отверждению мономерных (мет)акриловых клеевых композиций при УФ-отверждении приведены на рисунке 4.

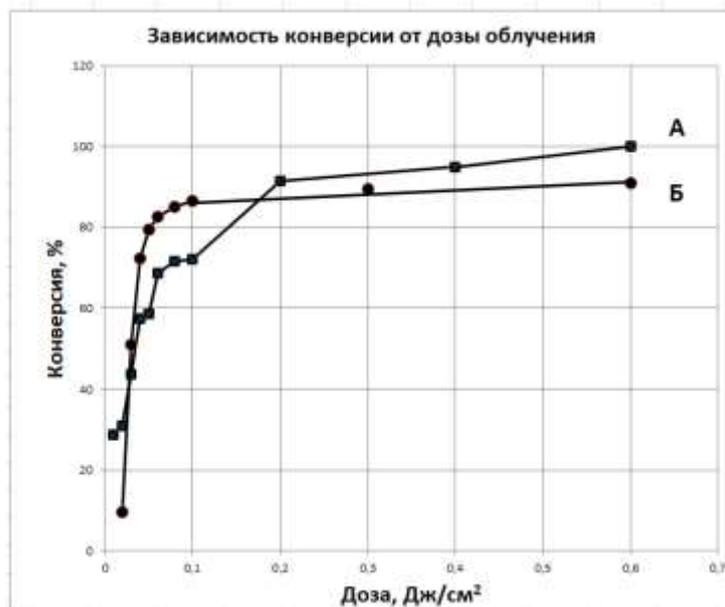


Рисунок 4 – Зависимость конверсии двойных связей от дозы УФ-облучения.

Результаты показывают, что метод ИК-спектроскопии с использованием НПВО приставки является быстрым и эффективным способом оценки конверсии двойных связей при полимеризации клеевых композиций на основе олигоуретан(мет)акрилатов и (мет)акриловых мономеров.

Исследование физико-химических свойств паст сослоения для многослойных металлокерамических корпусов

В. В. Лоскутов (val_losk@rambler.ru)
Марийский государственный университет

Паста сослоения используется в технологической линии производства металлокерамических корпусов для интегральных микросхем. Паста сослоения предназначена для склеивания или ламинирования керамических карт с размещенными на них металлизационными рисунками, отверстиями, окнами как завершающая операция по изготовлению объемной многослойной конструкции металлокерамического корпуса для интегральных микросхем.

На предыдущем этапе производства металлокерамических корпусов в качестве пасты сослоения использовался клей производства Kyocera Corporation (Япония). Однако в текущий момент возникла острая необходимость замены импортного продукта на пасту сослоения отечественного производства. Поэтому целью данного этапа исследований было получить информацию о составе пасты и физико-химических свойствах, что позволит не только воспроизвести оригинал, но и разработать собственный продукт, который может быть использован в технологическом процессе.

Были проведены исследования по составу пасты сослоения, ее адгезивным свойствам при взаимодействии с керамической картой, а также были получены некоторые физические характеристики: температурные зависимости коэффициента преломления, плотности и динамической вязкости, которые представлены на рис. 1-3.

Измерения температурной зависимости показателя преломления пасты сослоения производства Kyocera, которые представлены на рис.1, были проведены на рефрактометре ИРФ-454Б2М. Согласно полученным экспериментальным данным, температурная зависимость коэффициента преломления может быть описана линейной функцией $n(t) = 1,49046 - 3,79092 \cdot 10^{-4} t$, откуда получено значение показателя преломления при 20°C и температурного коэффициента показателя преломления:

$$n_{20} = 1,49804, \quad \frac{dn}{dt} = 3,73442 \cdot 10^{-4}$$

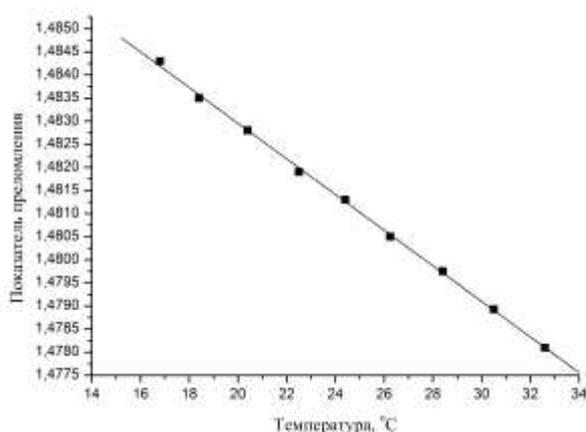


Рисунок 1 - Температурная зависимость показателя преломления пасты сослоения

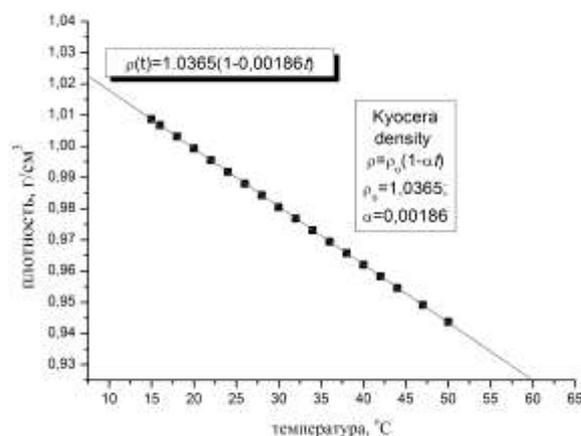


Рисунок 2 - Температурная зависимость плотности пасты сослоения

Температурная зависимость плотности исследуемой пасты получена на вибрационном измерителе плотности ВИП-2МР. Как видно из рис. 2, плотность растворов носит линейный характер и может быть описана уравнением

$$\rho(t) = \rho_0 + \alpha_\rho t$$

где $\rho_0 = 1,0365 \text{ г/см}^3$ – плотность раствора при 0°C , а $\alpha_\rho = 0,0186$ – температурный коэффициент плотности.

Температурный коэффициент плотности связан с температурным коэффициентом объемного расширения β , и для исследуемой пасты сослоения $\beta_p = 0,0019^\circ\text{C}$, что очень близко по значению к коэффициентам объемного расширения органических растворителей, таких как, например, этиловый эфир ($0,0016^\circ\text{C}$).

На рис. 3 представлена температурная зависимость вязкости пасты сослоения, которая может быть описана двухэкспоненциальной зависимостью с точкой перехода при 50°C .

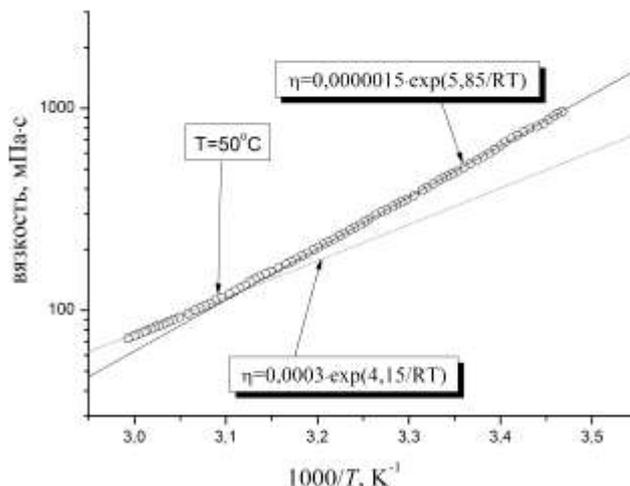


Рисунок 3 - Температурная зависимость динамической вязкости

Работа выполнена в рамках государственного задания на оказание государственных услуг (выполнение работ) № 075-01252-22-03 от 26.10.2022

Синтез высокодисперсного полиметилметакрилата для формовочных композиций

*Н. Ю. Ладилова (ladilova@nicp.ru),
Г. Л. Куликова, О. А. Сивова, П. В. Корниенко
НИИ полимеров*

Для изготовления литевых полимерных деталей и элементов, наряду с классическими технологиями переработки через расплав порошкообразных полимеров, в частности полиметилметакрилата (ПММА), широкое распространение приобрели технологии на основе быстроотверждаемых формовочных композиций. Технические и экс-

платационные показатели таких изделий достигаются использованием высокодисперсного полимера (10-30 мкм), получаемого, как правило, суспензионным методом полимеризации метилметакрилата (ММА) [1].

Получение высокодисперсного ПММА с узким гранулометрическим составом и высоким выходом является достаточно сложной задачей. Для ее решения на стадии синтеза могут быть применены как технологические (аппаратурное оформление, интенсивность перемешивающего устройства, тип мешалки), так и рецептурные решения (химическая природа и концентрация диспергатора, соотношение мономерной и водной фаз, добавка модифицирующих веществ) [2]. В ряде работ показано, что ключевыми факторами проведения суспензионной полимеризации, обеспечивающие получение полимера с необходимым размером частиц, являются интенсивность перемешивания реакционной массы и химическая природа диспергатора [3]. Поэтому актуальной задачей при разработке способа получения высокодисперсного ПММА является выявление степени вклада указанных факторов на размер образующихся частиц.

В данной работе для сравнительной оценки влияния природы диспергатора на процесс суспензионной полимеризации ММА в разных гидродинамических режимах выбраны два диспергирующих агента различной химической природы: водорастворимая поли-2-акриламидо-2-метилпропансульфоновая кислота (полиАМПСК) и нерастворимый в воде гидроксид магния.

Установлено, что при полимеризации ММА в присутствии полиАМПСК образуется полимер с широким фракционным составом от 40 до 120 мкм. Показано, что частичная нейтрализация полимерного диспергатора, приводящая к изменению конформации его полимерных цепей в растворе, не приводит к сужению фракционного состава ПММА, но увеличивает долю более мелкой фракции частиц (с 30 до 50 %). В тоже время, при степени нейтрализации диспергатора более 0,7 происходит снижение «эффективности» полимерного диспергатора. Наиболее значимым параметром, чем степень нейтрализации полимерного диспергатора и его количество, является сверхскоростное перемешивание реакционной массы (1500-2000 об/мин).

Эффективность стабилизации ММА нерастворимыми в воде диспергаторами определяется их степенью смачиваемости мономером. Гидрофильная природа гидроксида магния препятствует его эффек-

тивной адсорбции на поверхности частиц мономера и делает невозможным его применение в качестве защитного коллоида при суспензионной полимеризации. Однако при увеличении гидрофобности гидроксида магния введением в реакционную систему поверхностно-активных веществ происходит самоэмульгирование мономера с последующим образованием высокодисперсного полимера (10-30 мкм). Важно отметить, что указанные гранулометрические параметры с применением комплексного «эмульгирования» достигаются при умеренном перемешивании.

Результаты проведенных в работе исследований позволили разработать эффективный способ получения высокодисперсного ПММА.

Литература

1. Холодова А. А., Куликова Г. Л., Ключин Е. С. Синтез и исследование свойств суспензионного полиметилметакрилата для герметизирующих композиций // Клеи, герметики, технологии - 2014. - № 9, С. 22-26.

2. Патент 2007144517 РФ, Способ получения полимеров суспензионной полимеризацией со средними размерами частиц от 1 до 40 мкм, а также формовочные массы и формованные изделия, содержащие полимер, полученный суспензионной полимеризацией (опубл. 2009 г.)

3. Брагинский Л. Н. Перемешивание в жидких средах. Физические основы и инженерные методы расчета Л.: Химия, 1984. С. 330.

Влияние эмульгирующей системы на агрегативную устойчивость полимерных частиц высококонцентрированных водно-дисперсионных клеев

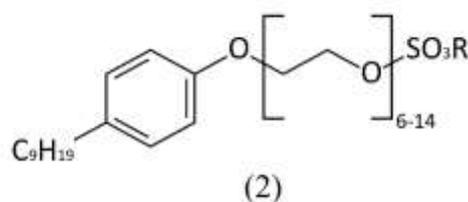
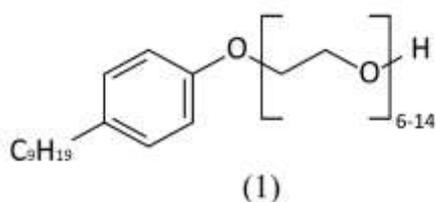
*В. Э. Малков, Н. Ю. Ладилова (ladilova@nicp.ru),
П. А. Николашкина, О. А. Сивова, П. В. Корниенко
НИИ полимеров*

Водные акриловые дисперсии широко применяются в качестве пленкообразующих полимеров при изготовлении лакокрасочных материалов, клеев и герметиков. Как правило, в промышленности получают дисперсии с содержанием основного вещества 40-50% масс. С точки зрения экономической составляющей представляют интерес высококонцентрированные латексы с содержанием полимера более 60% масс. Это позволяет снизить энергозатраты на сушку пленко-

образователя, увеличить производительность оборудования, а также оптимизировать логистические издержки в производстве [1, 2].

Важно отметить, что разработка технологий получения высококонцентрированных дисперсий является достаточно сложной задачей, так как в таких процессах неизбежно происходит увеличение кажущейся вязкости реакционной массы с ростом конверсии за счет взаимодействия между полимерными частицами. Указанные взаимодействия значительно возрастают если объемная фракция дисперсионной фазы приближается к максимальной концентрации упаковки частиц, что приводит к ухудшению качества готовых продуктов. Достижение агрегативной устойчивости концентрированных водных дисперсий решается за счет тонкого управления процессом полимеризации и подбора эффективного эмульгатора [3].

В данной работе исследовано влияние эмульгирующей системы при получении клея чувствительного к давлению путем эмульсионной сополимеризации бутилакрилата с метакриловой кислотой. В качестве модельных эмульгаторов были выбраны неионогенное (НПАВ) поверхностно-активное вещество - оксиэтилированный алкилфенол (1) и его сульфатированная соль - анионогенное (АПАВ) поверхностно-активное вещество (2).



Установлено, что применение ПАВ разной природы при полимеризации в эмульсии, одинаково снижающие межфазное поверхностное натяжение (осуществляя тем самым эмульгирование мономеров с образованием стабильных наноразмерных полимерных частиц), разнопланово влияет на стабильность дисперсии. Так, АПАВ препятствует коагуляции частиц за счет электростатического их отталкивания и обладает высокой эффективностью, но может вызывать ионную неравновесность в эмульсии, что приводит к нестабильности системы (плохая воспроизводимость экспериментальных исследований, нарастание вязкости, образование коагулюма). В тоже время НПАВ, напротив, не вызывает ионную неравновесность, и препятствует коагуляции за счет стерической стабилизации, но менее эффективен в образовании однородной эмульсии.

Показано, что применение системы АПАВ-НПАВ в разных концентрационных соотношениях позволяет компенсировать недостатки каждого из них и получать стабильную высококонцентрированную эмульсию, чем любой из этих эмульгаторов по отдельности. Например, стабильная агрегативная устойчивость полимерных частиц, полученных при эмульсионной полимеризации бутилакрилата с метакриловой кислотой с образованием низковязкой высококонцентрированной дисперсии без коагулюма, достигается при использовании смесового эмульгатора - соли сульфатированного оксиэтилированного алкилфенола и оксиэтилированного алкилфенола в соотношении равном (85-95):(15-5) в количестве 3-5 % масс от мономера (в перерасчете на сухое вещество).

Литература

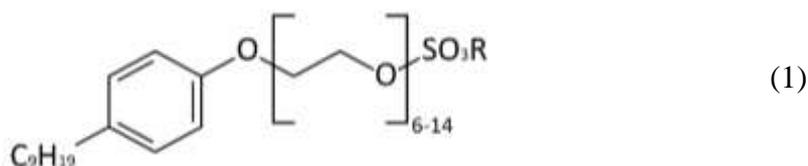
1. Тюлькина И. С., Ключин Е. С., Ширшин К. В., Матюшина Н. Ю. Получение высококонцентрированных карбоксилсодержащих полимерных дисперсий на основе бутилакрилата методом эмульсионной полимеризации // Ж. прикладной химии - 2014 - Т.83 -№. 3, С. 346 – 351.
2. Ключин Е. С. Полиакриловые дисперсии для адгезивных и плёнкообразующих композиций, получение, свойства и применение: Автореф. дисс. докт. хим. наук. Московский гос. ун-т тонких химических технологий им. М. В. Ломоносова. Москва, 2015. 243 с.
3. Елисеева В. И., Иванчев С. С., Кучанов С. И., Лебедев А. В. Эмульсионная полимеризация и ее применение в промышленности. М.: Химия, 1976. 240 с.

Способ получения анионоактивного эмульгатора для водно-дисперсионных полимерных композиций

***П. А. Николашкина, Н. Ю. Ладилова (ladilova@nicpr.ru),
В. Э. Малков, А. М. Бурмистрова, П. В. Корниенко
НИИ полимеров***

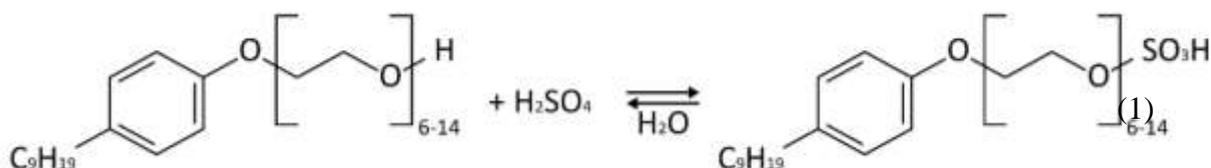
Эмульсионная полимеризация является одним из наиболее распространенных методов синтеза полимерных дисперсий, характеризующихся комплексом свойств, диктуемых областью их практического применения (лакокрасочные, водно-дисперсионные клеевые композиции и др.). Неотъемлемым компонентом рецептурного состава для эмульсионной полимеризации, наряду с основными мономерами и иницилирующей системой, является эмульгатор, который, как

правило, представляет собой поверхностно-активное вещество, обеспечивающее стабильность полимерной дисперсии [1]. Широкое применение находят анионоактивные эмульгаторы на основе аммонийных или натриевых солей сульфатоксилированных алкилфенолов общей формулы:

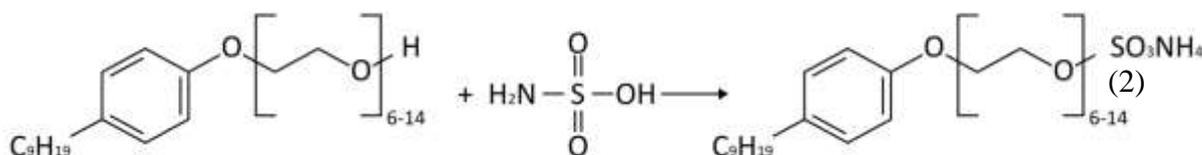


В данной работе исследовались методы и подходы для получения высокоэффективных эмульгаторов с максимальной степенью сульфатирования оксиэтилированного спирта и минимальным содержанием примесей неорганических сульфатов.

В качестве сульфатирующих агентов в исследуемых системах были выбраны серная и сульфаминовая кислоты, применение которых обеспечивает простоту технологического оформления процесса [2]. Показано, что сульфатирование оксиэтилированного алкилфенола серной кислотой (схема 1) из-за обратимости реакции обеспечивает получение только смесового эмульгатора, при этом содержание анионоактивного поверхностно-активного вещества составляет не более 25-40% [3]. При этом за счет варьирования температурно-временных параметров и мольного соотношения исходных реагентов возможно увеличение долю сульфатированного вещества всего на 10-30%, а удаление воды из зоны реакции увеличивает продолжительность процесса и приводит к нежелательному осмолению продукта.



Применение в качестве сульфатирующего агента сульфаминовой кислоты (схема 2) позволяет получать эмульгатор с содержанием 90-100% сульфатированного вещества.



Установлено, что при катализе реакции соединениями основного характера (пиридин, карбамид, диметилформаид и др.) реакционная способность сульфаминовой кислоты усиливается за счет образования донорно-акцепторного комплекса, обладающего более высокой активностью к сульфозэтерификации. Так, добавка 1-5% катализатора позволяет снизить температуру реакции с 100-125 до 90°C и сократить время реакции с 2-4 ч до 0,5-1 ч.

В ходе исследований подобраны оптимальные концентрационные соотношения оксиэтилированного алкилфенола и сульфаминовой кислоты, тип и эффективное количество катализатора, а также технологические параметры синтеза, позволяющие получать анионоактивный эмульгатор с требуемыми физико-химическими показателями.

Литература

1. Ключин Е. С. Полиакриловые дисперсии для адгезивных и плёнкообразующих композиций, получение, свойства и применение: Автореф. дисс. докт. хим. наук. Московский гос. ун-т тонких химических технологий им. М. В. Ломоносова. Москва, 2015. 243 с.
2. Волков В. А. Сульфатированные неионогенные ПАВ, Москва, 2002 г. (www.studmed.ru/volkov-va-sulfatirovannye-neionogennye-pav-elektronnaya-kniga_483e08a47f5.html).
3. В. А. Фомин, Н. Ю. Матюшина, Патент 2340599 РФ. Способ получения эмульгатора (опубл. 2008 г).

Синтез суспензионного низковязкого полистирола для модификации герметизирующих композиций

***О. А. Сивова (sivova@nicp.ru), Н. Ю. Ладилова,
В. Э. Малков, П. В. Корниенко
НИИ полимеров***

Современные герметизирующие материалы - многокомпонентные системы, состоящие из полимерного связующего и различных функциональных добавок (наполнителей, загустителей, вулканизаторов и др.) [1]. В частности, применение в качестве загустителя - полистирола с молекулярной массой 40 – 60 тыс. г/моль и содержанием остаточного мономера менее 0,15% масс, позволяет придавать необходимую структурную вязкость герметизирующих композиций с требуемыми показателями их «жизнеспособности».

Целью данной работы являлось исследование влияния лимитирующих факторов [2], таких как химическая природа и концентрация иницирующей системы на конверсию стирола и молекулярно-массовые характеристики получаемого полимера.

Известно, что для суспензионной полимеризации стирола применяют «маслорастворимые» инициаторы, такие как органические пероксиды (пероксид бензоила, трет-бутилпербензоат, пероксидикарбонаты), а также азоинициаторы (например, динитрил азо-бис-изомасляной кислоты).

Установлено, что инициирование полимеризации мономера с использованием 2-4 % масс. индивидуальных органических инициаторов обеспечивает получение полистирола необходимой молекулярной массы. Однако при этом возможные температурно-временные параметры реакции синтеза не позволяют достигать высоких конверсий стирола (свыше 98% масс.).

Показано, что максимально полное исчерпание остаточного мономера происходит при проведении полимеризации в присутствии системы инициаторов с различными температурами полураспада, например, таких как: пероксид бензоила - трет-бутилпербензоат, пероксид бензоила - гидропероксид кумола, динитрил азо-бис-изомасляной кислоты - трет-бутилпербензоат и др.

В ходе исследований подобраны оптимальные концентрационные соотношения иницирующих добавок, а также температурно-временные параметры полимеризации, позволяющие получать низкомолекулярный полимер с высоким выходом 95-99 % масс., с содержанием остаточного мономера менее 0,1% и с требуемыми физико-химическими показателями.

Проведенные исследования позволили разработать эффективный способ получения низкомолекулярного полистирола методом суспензионной полимеризации.

Литература

1. Кардашов, Д.А. Клеи и герметики. М.: Химия, 1978. 200 с.
2. Малкин А. Я., Вольфсон С. А., Кулезнев В. Н., Файдель Г. И. Полистирол. Физико - химические основы получения и переработки. М.: Химия, 1975. 288 с.

Антикоррозионные герметики в авиационной промышленности

*И. С. Макущенко, И. А. Козлов, А. А. Евдокимов
НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ*

В настоящее время коррозия элементов конструкций авиационной техники является основной причиной их преждевременной замены и ремонта. Наряду с основными способами защиты металлических конструкций (легирование, катодная и анодная защита, покрытие системами лакокрасочных материалов и т.д.) в качестве дополнительной защиты применяют антикоррозионные герметизирующие материалы. Применение противокоррозионных герметиков особенно актуально в местах стыков разнородных материалов, которые при соприкосновении могут образовывать гальваническую пару [1].

Наибольшее применение в области антикоррозионной защиты нашли полисульфидные герметики, содержащие в своем составе ингибиторы коррозии. Полисульфидные герметики обладают высокими показателями топливостойкости и механических свойств, а наличие ингибитора коррозии в их составе позволяет обеспечить защиту металлической поверхности от возникновения коррозионных очагов.

Зарубежные производители такие как PPG Aerospace и 3M имеют в своей номенклатуре антикоррозионные герметики, которые уже нашли применение в элементах конструкций авиационной техники. В НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ разработаны ингибирующие составы и герметики, которые не только не уступают по свойствам зарубежным производителям, но и обладают более высокими показателями защитных свойств [2].

Литература

1. Макущенко И. С., Смирнов Д. Н., Козлов И. А. Полисульфидные антикоррозионные герметики и ингибирующие составы (обзор литературы) // Коррозия: защита, материалы -2023 -№1, С. 20-26.
2. Брык Я. А., Смирнов Д. Н., Авдюшкина Л. И. Основные направления в области разработки и применения ингибирующих профилактических материалов для защиты от коррозионных повреждений // Матер. Всероссийск. науч.-техн. конф. «Фундаментальные и прикладные исследования в области уплотнительных, герметизирующих и огнезащитных материалов». М.: ФГУП «ВИАМ» -2019, С. 24-34.

Модификация клеев продуктами химической переработки полиэтилентерефталата

*Р. Л. Веснин, Е. С. Орлова, М. А. Вохмянин (vmisha7@gmail.com)
Вятский государственный университет*

Последние десятилетия все больше внимания уделяется вопросам обезвреживания и утилизации твердых бытовых отходов, в частности отходов полимеров. Повышенный интерес к данной теме обусловлен увеличением производства и потребления разнообразных изделий и товаров из термопластов (пластмасс) [1].

Одним из основных трендов в вопросе переработки отходов термопластов является извлечение полезных продуктов и соединений, которые могут найти применение в различных отраслях промышленности, в том числе в химической [1, 2].

В связи с этим в работе рассмотрен метод аминолитической деструкции отходов полиэтилентерефталата (ПЭТ) с последующим введением продуктов аминолитического распада в различные клеи и оценка влияния добавок на физико-механические свойства клеев.

На первом этапе работы была проведена аминолитическая деструкция ПЭТ смесью аминоспиртов с получением диамида терефталевой кислоты - N,N'-бис-(2-гидроксиэтил) терефталамида. Исходя из изученного химического строения, было предложено использовать полученный диамид в качестве мономера в реакции гомополиконденсации.

В результате проведенной реакции гомополиконденсации получился олигомерный продукт с молекулярной массой от 3000 до 9000, растворимый только в диметилсульфоксиде (ДМСО) и диметилформамиде (ДМФА).

На следующем этапе полученный олигоэфирамид вводился в различных дозировках в клеи на основе хлоропренового каучука, а также в полиуретановый однокомпонентный клей.

За основу клеевой композиции на основе хлоропренового каучука был взят клей 88СА.

В таблице 1 представлены полученные данные прочности клеевого соединения с добавлением различных концентраций раствора олигоэфирамида в ДМСО.

В таблице 2 представлены данные по определению прочности клеевого соединения полиуретанового клея с олигоэфирамидом.

Таблица 1 – Прочность клеевого соединения на основе клея 88СА с добавлением олигоэфирамида

Концентрация раствора олигоэфирамида	Прочность при отслаивании, кН/м, при объеме добавки (на 10 мл клея)		
	0,2 мл	0,4 мл	0,6 мл
1%	0,37	0,24	0,17
3%	0,37	0,20	0,23
5%	0,37	0,22	0,17
Исходный клей 88СА	0,30		

Таблица 2 - Прочность клеевого соединения с добавлением олигоэфирамида на основе полиуретанового клея

Концентрация раствора олигоэфирамида	Прочность при отслаивании, кН/м, при объеме добавки (на 10 мл клея)		
	0,2 мл	0,4 мл	0,6 мл
1%	1,00	1,34	1,06
3%	1,09	0,92	1,14
5%	0,96	1,04	1,10
Исходный ПУ клей	0,90		

Как можно заметить из приведенных выше таблиц, при добавлении раствора полученного олигоэфирамида прочность клеевого соединения увеличивается, что может быть обусловлено химическим строением олигоэфирамида - наличием адгезионных полярных амидных и гидроксильных групп.

Литература

1. Teotia M., Tarannum N., Soni R.K. Depolymerization of PET waste to potentially applicable aromatic amides: their characterization and DFT study // J. Appl. Polym. Sci. – 2017 – V.134 -№ 31, 45153.
2. Jamdar V. Depolymerization study of PET waste using aminoethyl-ethanolamine and recycled product application as polyesteramide synthesis // J. Polym. and Environment – 2018. – V. 26 -№ 6, P. 2601-2618.

Двухслойные поли-2-цианоакрилатные наночастицы как носитель для внутриклеточной доставки полинуклеотидов

*А. П. Кордюкова¹, А. А. Блинкова¹, Т. С. Серегина¹,
В. А. Дятлов^{1,2}, В. А. Вихляева¹ (vikava69v@gmail.com)*

*¹РХТУ им. Д. И. Менделеева, ²Институт тонких
химических технологий им. М. В. Ломоносова*

В настоящее время одно из важных направлений в фармакологии - внутриклеточная доставка полинуклеотидов и лекарственных веществ. Известно три основных механизма проникновения через мембрану клетки. Мицеллы диаметром 20-50 нм проникают в клетку, избегая механизмов эндоцитоза, но они не имеют твёрдой стенки, поэтому возможен обмен содержимым их между собой и окружающей средой. Если же размер нанокапсул составляет 200 нм и больше, то они проникают внутрь клетки по механизмам фаго- и пиноцитоза с образованием фагосом и последующей атакой лизосомальными ферментами и расщеплением капсулы, что может повредить инкапсулированное вещество. Многослойные носители размером около 100 нм способны проникать внутрь клетки из-за слияния поверхностной мембраны с плазмолеммой, сопровождающееся впрыскиванием содержимого носителя внутрь клетки. При этом процесса эндоцитоза удаётся избежать.

Для успешной внутриклеточной доставки полинуклеотидов и лекарственных веществ необходимы наночастицы размером около 100 нм с внешней стенкой, схожей по строению с клеточной мембраной, а также они должны иметь внутреннюю твёрдую стенку, исключаящую возможность обмена содержимым наночастиц между собой и окружающей средой.

Инкапсулировать полинуклеотиды и лекарственные вещества можно в двухслойные поли-2-цианоакрилатные наночастицы. Такие наночастицы синтезировали в двухфазной несмешиваемой системе, состоящей из растворов полимеров. Материалом твёрдой стенки послужил этил-2-цианоакрилат, а для получения внешней оболочки, схожей по строению с мембраной клетки, был использован фосфатидилхолин, укрепленный холестерином. Размер полученных наночастиц определялся методом динамического светорассеяния и составил около 100. Средняя степень инкапсулирования составила 88%. В качестве модельного вещества был использован флуоресцеин. Гель с

частицами с инкапсулированным антибиотиком показал пролонгированность высвобождения при исследовании на антибактериальную активность к стафилококку.

Выбор клеевой системы и технологии склеивания комплектующих корпусных пиротехнических изделий на основе полиамида

*Н. С. Мясникова, И. Н. Шестаков, А. С. Кузнецов (otmir@niiph.com)
ФНПЦ «НИИ прикладной химии»*

Известно широкое применение полиамидов (ПА) в качестве конструкционных пластиков. По способности к склеиванию полиамиды относят к трудносклеиваемым материалам, выбор клеевых систем для них ограничен. Затруднения при склеивании могут быть вызваны миграцией на поверхность ПА мономеров, не вступивших в реакцию, и наличием адсорбированной влаги в поверхностных слоях [1].

Из литературы 1960-х годов известно склеивание ПА спиртовым раствором фенола или муравьиной кислоты [2,3]. Поскольку фенол относится к токсичным веществам 2 класса опасности по ГОСТ 12.1.005, были рассмотрены клеевые системы по ОСТ В 84-2081-83, согласно которому для склеивания ПА возможно применение эпоксидных и акриловых (цианокрилатных) клеев.

В настоящей работе использовали цианокрилатный клей ТК-201 ТУ 2257-313-00208947-99 и ВК-9 15Е15ТУ11. Также, на основе этилового спирта и фенола синтетического ГОСТ 23519-93 в лабораторных условиях был изготовлен клей фенольный ПАФ-1 в соотношении 80:20 по массе с добавлением гранул материала ПА6 210/310 в количестве 10-12 г на 100 г фенольно-спиртовой смеси. Эффективность действия клеевых систем оценивали на образцах на основе полиамидов марки ПА6 210/310 ОСТ 6-06-С9-93 и стеклонаполненного Армамид ПА СВ30-3МУП ТУ 2243-040-11378612-2014. Была проведена оценка адгезионной связи полиамида со сталью Ст.08кп цб хр.

Наблюдаются отличия адгезионных параметров в зависимости от химической природы клея, вида субстрата (стеклонаполненный и ненаполненный) и подготовки субстрата под склеивание [4-6]. Принцип действия фенольного клея ПАФ-1 заключается в увеличении сегментационной подвижности переходной адгезионной зоны в результате диффузии спиртового раствора фенола в приповерхностные слои

(растворяющее действие). Образование адгезионной связи в системах клеев ВК-9 и ТК-201 заключается в химическом и физическом взаимодействии компонентов клея с поверхностью субстрата.

В результате разработки технологии склеивания ПА также была проведена сборка изделий граната ручная раздражающая «РГР» на основе стеклонаполненного полиамида марки Армамид ПА СВ30-3МУП с использованием клея ТК-201. Изделия РГР, собранные по МГИФ. 771929.004, сработали безотказно с выделением газодымовой смеси согласно нормативной документации на изделие.

В результате исследования по выбору клеевой системы и разработки технологии склеивания корпусных пиротехнических изделий на основе полиамида можно сделать следующие выводы:

- оптимальным является использование акриловых клеев, типа цианокрилатного клея марки ТК-201 ТУ 2257-313-00208947-99;
- при выборе конструкционного материала следует отдавать предпочтение стеклонаполненным маркам типа Армамид ПА СВ30-3МУП, поскольку содержание влаги в субстрате имеет определяющее значение при использовании клея ТК-201;
- использование предварительной обработки поверхности (механическая обработка, коронный заряд) не способствует увеличению адгезионных параметров полиамидов при использовании клея ТК-201.

Литература

1. Комаров Г. В. Клеи для соединения термопластов // Клеи, герметики, технологии – 2007 - №3, С. 2-13.
2. Волков С. С., Гирш В. И. Склеивание и напыление пластмасс – М.: Химия, 1988, 365 с.
3. А. Л. Беляев, П. А. Бурдин, М. Г. Штуца, Клеевая композиция, RU 2139314, (опубл.1999)
4. Чалых Е. А., Щербина А. А. Адгезия полимеров // Клеи, герметики, технологии – 2007 - № 11, С. 2-15.
5. Кардашов Д. А., Петрова А. П. Полимерные клеи. Создание и применение – М.: Химия, 1993, 256 с.
6. Бойко Ю.М. Аутогезия и адгезия стеклообразных полимеров. Автореф. дисс. докт. хим. наук, Санкт-Петербург, 2016, 40 с.
7. Григорьев В. А., Ефремова А. А., Гарипов Р. М. Исследование поверхности многослойных термоусадочных пленок после коронной обработки // Матер. IX Междунар. конф. «Современное состояние и перспективы инновационного развития нефтехимии», Нижнекамск -2016. С. 39-40.

ДОКЛАДЫ ЗАОЧНЫХ УЧАСТНИКОВ

Адгезионные свойства нанокompозитов на основе полиэтилена низкой плотности

*Н. Т. Кахраманов, Х. В. Аллахвердиева (najaf1946@rambler.ru)
Институт полимерных материалов НАН Азербайджана*

В данной работе основное внимание акцентируется на изучении влияния концентрации наночастиц технического углерода (ТУ) на адгезионные характеристики нанокompозитов на основе термопластичных полиолефинов. Интерес к этому исследованию обусловлен тем, что введение незначительного количества наночастиц ТУ в состав полиолефинов в присутствии компатибилизатора позволяет получить нанокompозиты с высокими значениями адгезионной прочности оцениваемой методом «сопротивления отслаиванию» металлической фольги от поверхности адгезива [1].

Для улучшения совместимости полимерной матрицы с ТУ в качестве компатибилизатора использовали графтсополимер полиэтилена с малеиновым ангидридом (ПЭМА). В задачу исследования входило не только добиться повышения полярности полимерной матрицы, но и обеспечение равномерного диспергирования наночастиц наполнителя в объеме полимерной матрицы. В этом случае представляется возможным значительно снизить остаточные напряжения в зоне контакта адгезив-субстрат, улучшить смачивание полимерного связующего с наночастицами ТУ и поверхностью субстрата (алюминиевой или медной фольги).

Показано, что введение ПЭМА и ТУ в состав полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) приводит к существенному улучшению сопротивления отслаиванию нанокompозитов. Обусловлено это тем, что введение ПЭМА способствует повышению полярности ПЭНП, которая, как известно, приводит к закономерному улучшению адгезионной прочности. При этом установлено, что все они проходит через максимум в пределах 5.0-15% масс. содержания ТУ. Появление максимума на кривых свидетельствует о том, что в зоне адгезионного контакта, помимо полярности адгезива, существенную роль начинает приобретать эффект структурообразования, инициированный частицами ТУ. При более высокой концентрации ТУ вязкость композита возрастает настолько, что затрудняются микрореологические процессы,

протекающие на рифленой поверхности субстрата. Это сказывается на снижении адгезионных сил сцепления в зоне контакта адгезив – субстрат. Иными словами, когда есть сродство между компонентом смеси и поверхностью металлической фольги, то это в обязательном порядке способствует резкому возрастанию сопротивления отслаиванию. Для получения более полной информации относительно механизма адгезии был изучен тип адгезионного разрушения на поверхности алюминиевой фольги.

Литература

1. Kakhramanov N.T., Allahverdiyeva Kh.V., Ismayilov I.A. Physicomechanical properties of composites based on various types of polyethylene and aluminum // Inorg. Mater. Appl. Res. – 2021 - V.12, N .2, P. 477-481.

Силоксановые тиксотропные компаунды, предназначенные для защиты высоковольтных полупроводниковых приборов

О. В. Неёлова¹ (*o.neelova2011@yandex.ru*), ***А. С. Бекмурзова***²
***¹Северо-Осетинский государственный университет имени
Коста Левановича Хетагурова ²НПЦ ЦКБ РМ, НИИЭМ***

Разработка новых современных типов высоковольтных полупроводниковых приборов (ПП), работающих в условиях воздействия высоких и низких температур, электрических напряжений и влажности, требует создания новых защитных материалов, обладающих высокими электроизоляционными и адгезионными свойствами в диапазоне температур от минус (60-70)°С до плюс (200-250) °С, эластичностью при достаточной прочности и отсутствием коррозии к конструкционным элементам различных электронных устройств.

Наиболее перспективными для решения проблемы защиты и герметизации высоковольтных ПП являются эластомерные кремний-органические полимерные материалы (силиконы), позволяющие обеспечить рабочие характеристики изделий электронной техники (ИЭТ), работающих в условиях воздействия агрессивных факторов окружающей среды [1]. Вулканизация этих композиций проводится как при комнатной температуре по реакции поликонденсации, так и по реакции полиприсоединения [1-3].

Силиконы хорошо совмещаются с различными наполнителями и добавками, что даёт возможность значительно повышать их твёр-

дость, эластичность, механическую прочность и адгезионную способность к различным материалам.

Операция защиты высоковольтных ПП, работающих в жестких режимах эксплуатации, требует, чтобы компаунд обладал, наряду с высокими эксплуатационными свойствами, повышенной вязкостью, тиксотропностью и низким содержанием примесей.

Решение поставленных задач осуществлялось проведением комплекса работ по выбору исходных компонентов высокой степени чистоты («осч», «хч», «чда»), их подготовки и, при необходимости, дополнительной очистки.

На основе низкомолекулярного полидиметилсилоксанового каучука СКТН, наполнителей, специальных добавок и отверждающей системы разработана однокомпонентная тиксотропная кремнийорганическая композиция, получившая название «Компаунды марки КТТ» (ТУ БУО.028.111) [4]. Компаунды выпускаются двух марок, отличающиеся вязкостью: КТТ-1 с меньшей вязкостью и КТТ-2 с высокой вязкостью и тиксотропностью. Для получения оптимальной вязкости при нанесении композиции на изделие компаунды можно смешивать при любых соотношениях.

Отверждающая система, представляющая раствор полидиметилборцирконсилоксана в триэтоксисилане, позволяет обеспечить однокомпонентность состава, высокие адгезионные свойства покрытия к различным конструкционным материалам и отсутствие коррозионных продуктов, образующихся по реакции поликонденсации при отверждении композиции.

Компаунды КТТ обладают высокими электроизоляционными, адгезионными и влагозащитными свойствами, сохраняющимися в диапазоне температур от -65 до $+250^{\circ}\text{C}$ длительно и при температуре $+350^{\circ}\text{C}$ кратковременно.

Компаунды КТТ были опробованы с положительным результатом для защиты ряда бескорпусных ПП (импульсных и высоковольтных диодов, варикапов и др.).

Литература

1. Герасимов Д. М., Илюхина М. А., Глазов П. А. Низкомолекулярные кремнийорганические каучуки в составе герметизирующих композиций (обзор) // Труды ВИАМ. 2020. №8 (90). С. 35-45.

2. Иваницкий А. С., Бойко Л. И., Кордо А. А., Томчани О. В. Кремнийорганические клеи-герметики полиаддиционного отверждения как электроизоляция // Пластические массы. 2021. № 3-4. С. 53-56.

3. Алексеева Е.И., Долотко А.Р., Малахов А.С., Рускол И.Ю., Соколюк Е.В., Стороженко П.А. Силиконовые полиаддиционные композиционные материалы для различных отраслей промышленности // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2022. № 1. С. 7-11.

4. Neelova O.V., Guzzitaeva M.F. A Thixotropic Siloxane Composition for Protection of Caseless High-Voltage Solid-State Devices // Polymer Science. Series D. 2019. Vol. 12. № 2. P. 147-153.

Сравнительная оценка эпоксидно-диановых смол от разных производителей

*Ю. С. Кочергин, В. В. Золотарева, Е. Э. Самойлова
(plastik_don@mail.ru)*

*Донецкий национальный университет экономики и торговли,
Донбасская национальная академия строительства и
архитектуры*

Эпоксидные смолы (ЭС) являются одним из наиболее известных и широко используемых классов реакционноспособных олигомеров. Около 90 % объема производства приходится на долю дифенилолпропановых (или диановых) ЭС. Доминирующее положение диановых ЭС на отечественном и мировом рынках объясняется не только уникальными свойствами дифенилолпропана (ДФП) как исходного сырья для их синтеза, но и наличием крупных автоматизированных производств по современной непрерывной технологии получения исходных мономеров и низкомолекулярных эпоксидно-диановых смол, что объясняет их экономические преимущества. Промышленные ЭС даже от одного производителя имеют определенные отличия, поскольку они представляют не индивидуальное соединение, а смесь олигомеров разной ММ. Кроме того, следует иметь в виду, что имеются разные методы получения, как самих ЭС, так и исходных компонентов для их синтеза. Основной метод получения эпоксидно-диановых смол – реакция поликонденсации эпихлоргидрина и ДФП. Сам эпихлоргидрин получают по одному методу из пропилена, а по другому – из глицерина. ДФП получают реакцией конденсации фенола и ацетона, либо в результате взаимодействия фенола с метилацетиленом. При этом постоянно ведутся работы как по

усовершенствованию технологии полученияДФП, так и по изысканию получения его из новых источников сырья, в частности растительного. При синтезеЭС образуются побочные продукты, которые при чистке смолы, не удастся удалить в полной мере. Присутствие этих продуктов также будет сказываться на свойствах отвержденныхЭС. В силу перечисленных факторов (разное исходное сырье, разные технологии синтеза, степень очистки и пр.) смолы имеют определенные отличия, которые сказываются на свойствах композитных материалов, полученных на их основе.

В свете изложенного представляло несомненный интерес произвести сравнительную оценку ряда физико-механических свойств отвержденных композитов на основе диановыхЭС от разных производителей, присутствующих на отечественном рынке.

В качестве эпоксидных смол для исследования были использованы промышленные смолы на основеДФП от разных стран и компаний следующих марок:

- Epikote-828 производства международной компании Hexion Speciality Chemicals;
- DER-331 производства международной компании Dow Epoxy;
- Larox B-11 производства компании Atul Ltd., Индия;
- Epoxy 520 производства компании Spolchemie, Чехия;
- NPEL-128 производства компании Nan Ya, Тайвань;
- ЭД-20 производства ФКП «Завод им. Я. М. Свердлова», Россия.

В качестве отвердителя эпоксидных смол использовали диэтилентриамин (ДЭТА) (импортный продукт производства Нидерланды). Отверждение композиций вели по режиму: 20°С / 24 ч + 120 °С / 3 ч. Для исследуемых образцов определяли прочность при растяжении и сжатии, удельную ударную вязкость, адгезионную прочность при равномерном отрыве, температуру стеклования и показатель истирания. Установлено, что нет ни одной выбранной для исследований смолы, которая бы обеспечивала максимум показателей свойств по всему комплексу испытаний. Максимальное значение прочности при сжатии наблюдается на образцах, содержащих смолу Larox B-11 и далее в порядке убывания ЭД-20 и DER-331. Наибольшие величины удельной ударной вязкости и температуры стеклования показывают смолы DER-331, Epikote-828 и Epoxy 520. В случае испытаний образцов на прочность при растяжении и деформацию при разрыве лучшие характеристики имеют смолы NPEL-128, Epoxy 520 и Epikote-828. Более высокие адгезионные показатели среди испытан-

ных смол обеспечивают эпоксиды на основе Lарох В-11, NPEL-128 и ЭД-20. Лучшей стойкостью к истиранию (абразивному износу) отличаются образцы, содержащие смолы Ероху 520, ЭД-20 и DER-331. Таким образом, выбор смолы для изготовления полимерного композита должен определяться конкретными условиями эксплуатации выполненного с его применением изделия.

Свойства клеевых композиций на основе тирана, отвержденных смесью аминных отвердителей

Ю. С. Кочергин, Л. Д. Карат, Е. Э.Самойлова
(*plastik_don@mail.ru*)

*Донбасская национальная академия строительства
и архитектуры, Донецкий национальный университет
экономики и торговли*

Ремонтные службы предприятий часто сталкиваются с проблемой механического, коррозионного, абразивного износа технологического оборудования, устранение возникших дефектов которого традиционными способами невозможно, а замена требует значительных финансовых вложений. Альтернативная технология ремонта и восстановления оборудования композиционными материалами взамен сварки, пайки, наплавки и напыления отличается значительной экономией энергоресурсов. Кроме того, она позволяет ощутимо снизить трудоемкость самого ремонта.

Предлагаемые в настоящее время эпоксидные композиционные материалы холодного отверждения открывают новые возможности при производстве ремонтно-восстановительных работ. Появляется возможность не только вернуть в строй большое количество оборудования, но и обеспечить увеличение ресурса его работы. Очень часто восстановленное оборудование приобретает новые качества, такие, как коррозионная и химическая стойкость, увеличение абразивостойкости. Ремонтно-восстановительные работы могут выполняться на воздухе без нагревания и давления вне защитной среды, что позволяет проводить ремонты на месте поломки, без полного демонтажа оборудования, в непригодных помещениях, с высокой скоростью и необходимым качеством. Ремонтные эпоксидные композиционные материалы не содержат растворителей и не имеют усадки после отверждения.

Несмотря на значительные достижения в этой сфере, постоянно ведутся работы, направленные на повышение комплекса свойств таких материалов.

В развитие работ по исследованию адгезионных и когезионных свойств полимеров на основе тиирана, представляющего собой тиоглицидиловый аналог оксирана, изучены адгезионные, деформационно-прочностные и релаксационные свойства композиций на основе тиирана, отвержденных смесью аминных отвердителей. В качестве тиирана был использован тиоглицидиловый эфир, полученный на основе эпоксидной смолы Epikote-828. В качестве компонентов смесевых отвердителей были выбраны диэтилен-триамин (ДЭТА), диэтилен-триаминометилфенол марки УП-583Д и аминополиамид марки ПО-300.

Установлено, что применение смесевого отвердителя обеспечивает большую скорость набора когезионной прочности, чем при использовании компонентов смеси в отдельности. Так, через 1 ч отверждения образцы, содержащие смесевой отвердитель, имеют величину прочности больше 15 МПа, что выше в 2 раза, чем у образцов, отвержденных ДЭТА и УП-583Д и почти в 5 раз больше, чем у образцов с ПО-300. При более длительных временах отверждения (свыше 40 ч) образцы со смесевым отвердителем также имеют более высокие прочностные параметры по сравнению с образцами, отвержденными ДЭТА и УП-583Д, и немного уступают композитам с ПО-300. В случае адгезионной прочности наблюдается несколько отличная картина. При малых временах отверждения образцы со смесевым отвердителем характеризуются меньшей прочностью, чем образцы, отвержденные ДЭТА и УП-583Д, но более высокой, чем образцы, содержащие ПО-300. Причина такого поведения, на наш взгляд, может заключаться в следующем. Процесс отверждения идет с выделением тепла и большей скоростью в объеме клеевого слоя (или свободной пленки), что способствует более высокой конверсии внутри композитного материала. На границе раздела клеевая композиция-металл выделяется меньше тепла, вследствие этого, здесь ниже температура, а, следовательно, и скорость отверждения. Это обуславливает относительно низкие значения адгезионной прочности при малых временах отверждения. Другой причиной этого эффекта может быть миграция молекул менее активного отвердителя ПО-300 к поверхности раздела клеевого шва. В результате на границе с металлом образуется

переходный слой, содержащий избыток аминокамидного отвердителя, с более низкой скоростью отверждения. При больших временах отверждения, когда этот слой доотверждается, наоборот, формируется более прочное клеевое соединение.

Таким образом, смешение аминных отвердителей разной химической природы позволяет повысить скорость отверждения тиранов и улучшить комплекс формируемых адгезионных и деформационно-прочностных свойств.

Исследование межфазных явлений в трехслойном полимерном покрытии магистральных труб

Ю.С. Кочергин, В.В. Золотарева, Е.Э. Самойлова
(*plastik_don@mail.ru*)

*Донецкий национальный университет экономики и торговли,
Донбасская национальная академия строительства и
архитектуры*

Для защиты труб магистральных газо- и нефтепроводов от коррозии широко используются трехслойные полимерные покрытия, состоящие из эпоксидного праймера, внешнего полиэтиленового (полипропиленового) слоя и промежуточного слоя - адгезива. В таком трехслойном покрытии есть две границы раздела между полимерными слоями: праймер-адгезив и адгезив-полиэтилен (ПЭ), и срок службы покрытия в целом будет определяться в значительной степени структурой этих границ раздела. Основным фактором, определяющим образование прочной связи на границе раздела является совместимость этих полимеров, что, в свою очередь, определяется выбором исходных материалов и созданием условий, наиболее благоприятных для их взаимодействия.

Объектами исследования в качестве праймеров служили отечественный эпоксидный порошковый материал УП-1906 и Scotchcot (фирма 3М, США), в качестве адгезивов – сополимеры на основе этилена, содержащие малеиновый ангидрид: Borecoat ME 0420 (Borealis) и Coesive L 8.92.8m (Industrie Polieco MPB) полиэтилен HE-3450 (Borealis),

Совместимость этих компонентов для модельных систем «Эпоксидная смола ЭД-4к - адгезив» и для реальных систем была исследована методом ДСК. Для чистой эпоксидной смолы наблю-

дали температурный переход, который интерпретировали как температуру стеклования (T_c); для адгезивов наблюдали пик плавления кристаллической части, который охарактеризовали температурой начала плавления ($T_{нач}$) (отклонение от нулевой линии), конца плавления (T_k) (выход на нулевую линию), максимума пика плавления и так называемой экстраполированной температуры начала плавления (T_{max} и T_e). Для совмещенных систем четко определяются все вышеперечисленные параметры ДСК-кривой, т.е. обнаруживаются оба компонента смеси. Однако, уже первый нагрев показывает, что на стадии совмещения имеет место частичное взаимодействие компонентов. Оно выражается в изменении величины T_c эпоксидной смолы, изменении ширины пика плавления для Coesive и положения T_{max} . Уменьшение T_c для ЭД-4к при первом нагреве, можно объяснить внедрением в ее структуру цепей адгезива. При повторных нагревах, T_c повышается, что может свидетельствовать о расслоении системы и взаимодействии эпоксидной составляющей с малеиновым ангидридом.

Для ME-0420 характеристические температуры и форма пика плавления изменяются незначительно. Это можно объяснить сохранением структуры адгезива и формированием граничного слоя за счет растворимости адгезива (его полярных групп) в эпоксидной составляющей.

Для системы ЭД-4к - Coesive при нагреве совмещенной на вальцах системы и форма пика, и характеристические температуры плавления изменяются, особенно T_e . Пик плавления становится все более асимметричным в своей низкотемпературной части, что обусловлено определенными взаимодействиями в системе. При этом, вклад химических взаимодействий, по-видимому, невелик, поскольку теплота плавления для смеси составляет ровно 50% от теплоты плавления адгезива, т.е. тепловой эффект взаимодействия функциональных групп не наблюдается. Мы склонны относить наблюдаемые искажения пика плавления Coesive за счет образования полимерного раствора и усиления дефектности кристаллитов адгезива как следствие этого. Более значительное изменение формы пика плавления (в т.ч. T_e) для Coesive (чем для ME-0420) свидетельствует о лучшей совместимости Coesive с ЭД-4к (вхождении ЭД-4к в граничный слой).

Исследовано сформированное в цеховых условиях трехслойное покрытие. Изучены различия температур плавления кристалличес-

кой фазы и различия в температурных переходах T_i для аморфной части фазы полимерных слоев и границ раздела.

Препаративным методом выделены участки собственно полимерных фаз и граничных слоев между полимерными фазами толщиной 10...50 мкм: ПЭ (наружный слой), отвержденный праймер на границе с металлом, граничные слои – праймер-адгезив (П/А) и полиэтилен-адгезив (ПЭ/А). Результаты исследований температурных переходов в материале на границе раздела фаз свидетельствуют о совмещении этих фаз. С этих позиций можно говорить о монолитности полученного трехслойного полимерного покрытия.

Внутренние напряжения в эпоксидном праймере трехслойного защитного покрытия магистральных труб

*Е. Э. Самойлова (plastik_don@mail.ru), Ю. С. Кочергин
Донбасская национальная академия строительства и
архитектуры, Донецкий национальный университет
экономики и торговли*

В настоящее время наиболее эффективным защитным покрытием труб магистральных нефте- и газопроводов является трехслойное полимерное покрытие, состоящее из эпоксидного праймера, внешнего полиэтиленового слоя и промежуточного слоя сополимерной адгезионной композиции. Эпоксидный порошковый праймер наносится на трубу методом электростатического напыления, адгезив и полиэтилен – методом экструзии расплава. Известно, что эксплуатационная надежность покрытий во многом определяется образующимися в них внутренними напряжениями, которые существенно влияют на уровень адгезии (а, через нее и на защитные характеристики покрытия), срок и допустимые температурные диапазоны эксплуатации покрытия [1, 2]. Внутренние напряжения являются обязательным атрибутом композиционного материала вообще и защитного покрытия, в частности. Внутренние напряжения в покрытии складываются из двух основных компонентов: а) усадочных напряжений, образующихся при формировании полимерного покрытия и б) внутренних напряжений термического характера, являющихся результатом различных коэффициентов термического расширения материалов, входящих в состав композита, а также самого композита и материала подложки (стали).

Известно, что режимы отверждения эпоксидных покрытий оказывают существенное влияние на уровень внутренних напряжений и соответственно адгезию покрытий. Так, например, по данным о работоспособности магистральных трубопроводов в условиях Севера, сокращение времени отверждения эпоксидного покрытия за счет повышения температуры от 180 до 200°С привело к снижению долговечности покрытий при циклических испытаниях.

Нами проведена серия экспериментов по определению уровня внутренних напряжений на границе праймер - металл в зависимости от режимов отверждения эпоксидного праймера. В качестве образца был взят праймер УП-1906 (УкрГосНИИпластмасс). Внутренние напряжения определяли консольным методом по известной методике [3], степень превращения эпоксидных групп оценивали по набуханию образцов в спирто-ацетоновой смеси по методике [4], температуру стеклования определяли методом ДСК. Результаты исследований приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Внутренние напряжения на границе праймер-металл для УП-1906

Режим отверждения, °С/мин	$\sigma_{вн}$, МПа	Конверсия эпоксигрупп, %	Температура стеклования, °С
180 / 15	2,8	93,4	99,5
210 / 3	2,3	90,5	96,1
210 / 5	3,0	94,1	97,3
210 / 10	4,5	95,7	98,6
210 / 15	5,5	96,0	99,7
230 / 15	6,0	97,0	101,4

Из анализа данных таблицы следуют два основных вывода:

1. Внутренние напряжения на границе праймер – металл для испытанных праймеров весьма малы (и существенно ниже их адгезионной прочности, равной 40 МПа при равномерном отрыве).

2. Внутренние напряжения повышаются с ростом температуры отверждения, а также со степенью завершенности химической реакции эпоксидных групп.

Определенные экспериментально внутренние напряжения являются суммарными, состоящими из усадочных и термических напряжений. Для определения вклада усадочных напряжений были прове-

дены дополнительные опыты, в которых отвержденные образцы подвергались повторному нагреву и охлаждению, таким образом усадочные напряжения релаксировали и определялись чисто термические напряжения, возникающие за счет различных коэффициентов линейного расширения полимера и металла. Путем многочисленных экспериментов было установлено, что для испытанных эпоксидных порошковых праймеров (аналогичные результаты были получены и для праймера Scotchkote226N-11G фирмы 3М (США) усадочные напряжения составляют 8-15% от величины суммарных внутренних напряжений.

Литература:

1. Зимон А.Д. Адгезия пленок и покрытий. – М.: Химия, 1977. – 352 с.
2. Корягин С. И. Теории адгезии и экспериментальные методы исследования прочности сцепления // Пластические массы – 1977 – № 3, С. 17–21.
3. Волосков Г. А., Липская В. А. Установка для исследования остаточных напряжений в материалах на основе отверждающихся синтетических смол // Заводская лаборатория – 1976 – № 10, С. 1264–1266.
4. Пактер М. К., Кузаев А. И., Яровая Е. П. Скорость набухания как критерий полноты отверждения эпоксиполимеров // Реакционноспособные олигомеры, полимеры и материалы на их основе – М.: НИИТЭХИМ, 1981. – С. 55–60.

Клеи на основе эпоксидного олигомера и дициандиамида

*Д. И. Воробьева, И. Ю. Горбунова, А. В. Орлов (orlov.a.v@muctr.ru)
РХТУ им. Д. И. Менделеева*

Эпоксидные смолы являются коммерчески доступными уже более 70 лет и за это время получили широкое распространение во множестве областей человеческой деятельности, начиная с декоративного применения в быту и заканчивая такими сферами, как аэрокосмическая промышленность и электроника. По сей день они остаются одними из самых востребованных материалов благодаря хорошим механическим свойствам, высокой термостойкости и адгезии, а также широким возможностям по модификации. Не менее 5% производимых эпоксидных смол используются в качестве клеев и адгезивов [1, 2].

Эпоксидные клеи отличаются большим разнообразием свойств, с их помощью возможно получить клеевые соединения, удовлетворяющие самым разнообразным требованиям. Характеристики клеевых

соединений можно варьировать, изменяя как состав самой клеевой композиции, так и свойства склеиваемых поверхностей.

Ввиду этого повышение свойств клеевых соединений при минимальных экономических и технологических затратах является актуальным и в настоящее время.

Важнейшим параметром, который оказывает влияние на адгезионную прочность при сдвиге клеевого соединения, является шероховатость склеиваемых поверхностей. При нанесении клея на поверхность склеиваемых материалов важно учитывать, что она является не идеально ровной, а имеет макро- и микронеровности, что может повлиять на адгезионную прочность клеевого соединения. Придание поверхностям склеиваемых деталей более высокой шероховатости поверхности приводит к увеличению площади контакта и росту адгезионной прочности клеевого соединения [3, 4].

Для исследования был выбран состав на основе эпоксидной смолы ЭД-20 и отвердителя дициандиамида (ДЦДА). Состав модифицировали введением 5, 10 и 15 масс. % полисульфона ПСК-2. Режим отверждения: 160 °С – 6 часов. Стальные пластины (марка стали Ст3) склеивали и испытывали по ГОСТ 14759, определение класса шероховатости по ГОСТ 2789 на приборе Профилометр модели 130, расчёт статистических параметров испытания по ГОСТ 14359. Результаты испытаний представлены на рисунке.

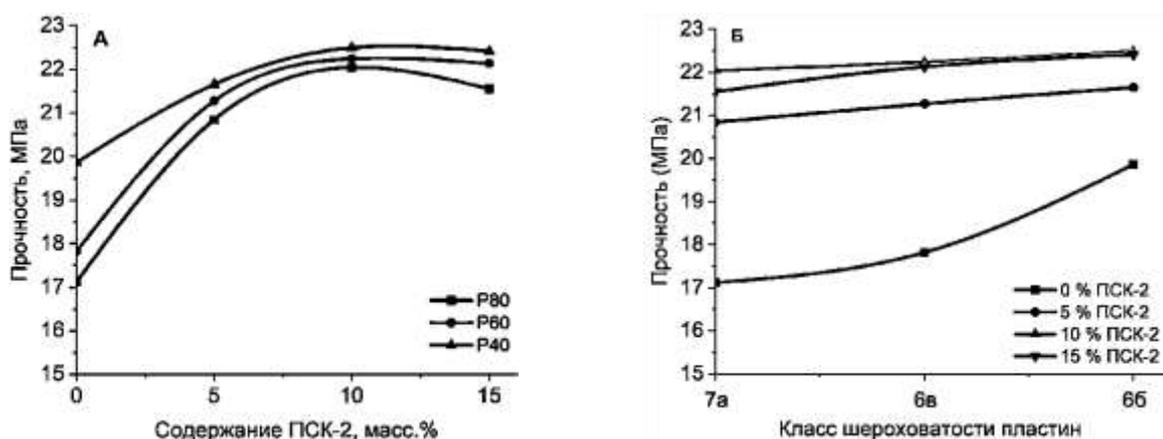


Рисунок – Зависимость адгезионной прочности при сдвиге клеевого соединения от: А – концентрации ПСК-2; Б – от класса шероховатости поверхности.

Из полученных результатов видно, что прочность клеевого соединения возрастает с понижением класса поверхности склеиваемых пластин. Адгезионная прочность образцов, обработанных наждачной бумагой с маркировкой Р40 на 16% выше, чем при склеивании

пластин, обработанных наждачной бумагой с маркировкой P80. Откуда следует вывод, что за счёт механической обработки склеиваемых деталей можно варьировать прочность соединений, не модифицируя при этом клеевую композицию.

Адгезионная прочность клеевого соединения увеличивается на 10-28% при введении в состав клеевой композиции полисульфона ПСК-2. Прочность резко возрастает на 10-20% при добавлении 5 масс. % полисульфона, но при дальнейшем увеличении концентрации ПСК-2 в пределах до 15 масс. % прочность меняется незначительно. Наибольшее значение прочности было получено при использовании клеевой композиции, содержащей 10 масс. % ПСК-2.

Литература

1. Ellis B. (ed.). Chemistry and technology of epoxy resins. London: Blackie Academic & Professional -1993. 390 p.
2. Еселев А.Д., Бобылев В.А. Эпоксидные смолы: вчера, сегодня, завтра // Лакокрасочная промышленность -2009 -№ 9, С. 12-16.
3. Smirnova E.O., Veretennikova I.A., Smirnov S.V. et al. Adhesive characteristics of epoxy glue in relation to the microgeometry of the substrate surface // AIP Conference Proceedings – 2018 – V.. 2053, No. 1.
4. Вильнав Ж. Ж. Клеевые соединения. М: Техносфера -2007. 384 с.

Влияние эпоксифосфазенового олигомера на прочностные и адгезионные свойства связующих на основе эпоксидиановой смолы

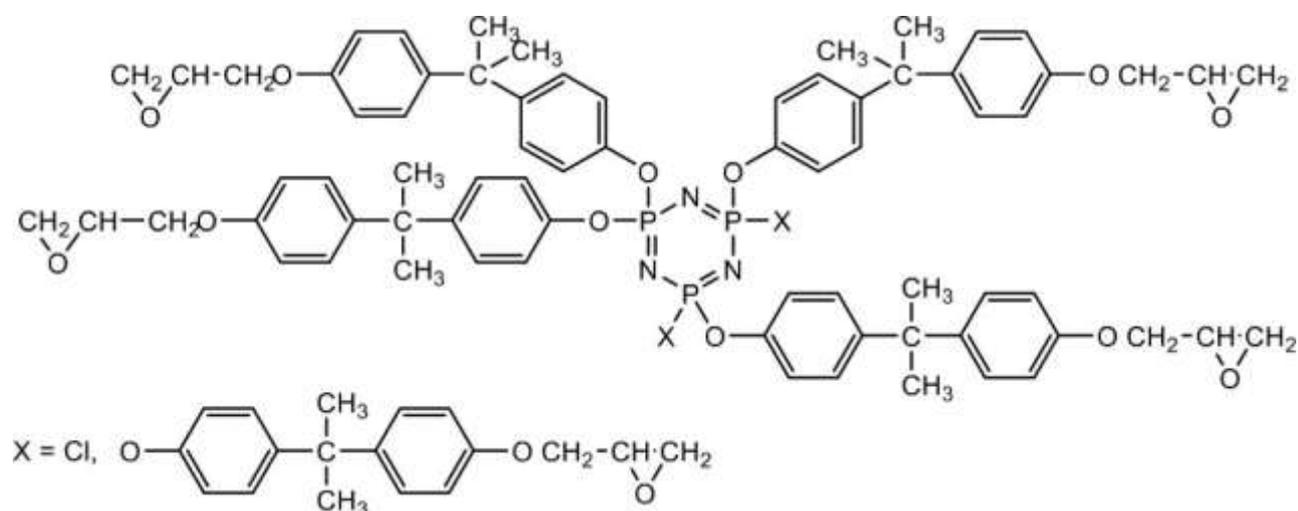
***С. С. Малаховский, Н. В. Костромина (kostromina.n.v@mustr.ru),
Ю. В. Олихова, И. Ю. Горбунова
РХТУ им. Д. И. Менделеева***

Адгезия играет важнейшую роль в формировании комплекса свойств гетерогенных систем, в том числе полимерных композиционных материалов. Для целенаправленного регулирования свойств адгезионных систем необходимо знать закономерности адгезионного взаимодействия. Образованию адгезионного соединения сопутствует большое число факторов, которые при нагружении соединения способствуют его преждевременному разрушению [1]. В связи с этим в работе рассмотрено влияние реакционноспособного модификатора,

образующего жесткую сетку химических связей, на прочностные и адгезионные свойства связующего.

В качестве объекта исследования использовали эпоксидиановую смолу ЭД-20 (производитель - ФКП «Завод имени Я. М. Свердлова», г. Дзержинск, ГОСТ 10587-84). В качестве отвердителя был использован ароматический диамин 4,4'-диаминодифенилметан (ДДМ), производства АО «ХИМЭКС Лимитед».

Для регулирования свойств связующего и повышения огнестойкости композиций использовали эпоксифосфазеновый олигомер РНА-1-50, представляющий собой равновесную смесь диглицидилового эфира дифенилолпропана и эпоксидианового фосфазена общей формулы [2]:



Содержание эпоксидных групп в РНА-1-50 – 17-18 %, содержание эпоксифосфазена – 50 % ($M_w = 900$, средняя функциональность фосфазенового компонента – 5,0).

Температуру стеклования связующих определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии, сдвиговую адгезионную прочность определяли методом pull-out [3], ударную вязкость и предел прочности при изгибе - по стандартным методикам

Результаты исследований представлены в таблице.

Использование эпоксифосфазена в качестве модификатора эпоксидиановой смолы ЭД-20 приводит к увеличению ударной вязкости и температуры стеклования полимерной матрицы, при этом сдвиговая адгезионная прочность модифицированного связующего практически не изменяется. Использование эпоксифосфазена целесообразно также с целью повышения огнестойкости связующего.

Таблица - Свойства модифицированных эпокси фосфазеном связующих

Наименование параметра	Состав		
	ЭД-20 + ДДМ	PNA-1-50 + ДДМ	ЭД-20 + PNA-1-50 + ДДМ
Температура стеклования, °С	155	145	164
Адгезионная прочность на сдвиг, МПа	51	48	48
Ударная вязкость, кДж/м ²	3,9	4,3	10,2
Предел прочности при изгибе, МПа	65,7	39,4	59,2

Литература

1. Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций. М.: Химия, 1978. 312 с.
2. Онучин Д.В., Сиротин И.С., Сарычев И.А., Борносуз Н.В., Киреев В.В., Горбунова И.Ю., Горбаткина Ю.А. Физико-химические свойства эпоксидных композиций, модифицированных эпокси фосфазеном // Высокомолек. соедин. Б – 2019. -Т. 61. № 3, С. 195-203.
3. Gorbatkina Y.A., Ivanova-Mumzhieva V.G., Kuperman A.M. Adhesion of modified epoxy matrices to reinforcing fibers // Polym. Sci. A. -2016. -V. 58. № 5, P. 659-662.

Синтез 2-метил-5-винилпиридина и поли-2-метил-5-винилпиридина для клеев и ионообменных материалов

М. А. Суровцев, А. А. Курочкин, В. Б. Сиднев, А. С. Шуткин
НИИ «Ярсинтез» (nil1@yarsintez.ru)

На опытных установках ОАО НИИ «Ярсинтез» отработаны технологии синтеза и выделения 2-метил-5-винилпиридина и поли-2-метил-5-винилпиридина, нашедших применение в составах клеев и ионообменных материалов технического и медицинского назначения.

Синтез 2-метил-5-винилпиридина (МВП) осуществляется путем каталитического дегидрирования 2-метил-5-этилпиридина (МЭП) с последующим выделением целевого продукта из реакционной массы - конденсата дегидрирования, способом многостадийной вакуумной ректификации.

Для процесса дегидрирования используется эффективный катализатор, разработанный и производимый в ОАО НИИ «Ярсинтез». В ка-

честве примесей в процессе дегидрирования образуются, в основном алкилпиридины и 3-винилпиридин, в результате протекания побочных реакции деалкилирования МЭП и МВП. В реакционной массе процесса дегидрирования в качестве побочных присутствуют пиридин, 2- и 3-пиколины, 3-этилпиридин, 2,5-лутидин, 3-винилпиридин и в незначительных количествах другие пиридиновые основания, в том числе, содержащиеся в исходном МЭП. Деалкилированию больше подвержено 2-положение пиридинового цикла. В процессе дегидрирования МЭП протекают побочные реакции, связанные с алкилированием пиридинового кольца фрагментами деалкилирования МЭП и МВП, с образованием 2-метил-3-этилпиридина и некоторых других диалкил- и дивинилпиридинов.

Образующиеся «смолистые продукты» включают в себя в основном полимеры винилпиридинов, а также некоторое количество высококипящих алкилпиридинов.

В связи со сложностью состава реакционной смеси и ее склонности к полимеризации для выделения товарного продукта проводится многостадийная вакуумная ректификация на колоннах высокой эффективности. Учитывая высокую способность мономера к самопроизвольной радикальной и ионной полимеризации при синтезе и выделении, разработан ряд технических решений, включающих специально подобранные системы ингибирования и способы хранения. Для выделения МВП «полимеризационной чистоты» высокой концентрации отработана методика ступенчатой кристаллизации - зонной плавки.

(Со)полимеризация МВП для изготовления клеевых составов осуществляется в эмульсии с последующим выделением крошки каучука. Полимеризация МВП для ионообменных материалов проводится в водном растворе с «высаживанием» полимера в виде порошка. Выделение готовых форм (со)полимеров осуществляется с помощью промывки, фильтрации и сушки.

В НИИ «Ярсинтез» выпускаются экспериментальные партии указанных продуктов. Типовое технологическое оформление и возможность получения гаммы полифункциональных материалов сделали разработанные методики привлекательными для практической реализации в опытно-промышленном масштабе. Подготовлена нормативно-техническая документация для выпуска опытных партий от сотен килограмм до нескольких тонн МВП и поли-МВП.

Усовершенствованный состав гидроизоляционного материала для повышения надежности ГТС

А. А. Петров (andrey.petrov@ismiti.uz), М. Р. Сабиров (mr.ecko@bk.ru)
***НИИ ирригации и водных проблем министерства водного
хозяйства Республики Узбекистан***

В настоящее время проводится множество исследований, направленных на использование композитных материалов при проведении ремонтно-восстановительных работ элементов бетонных противофильтрационных конструкций гидротехнических сооружений (ГТС).

Однако, недостаточно изучен вопрос применимости композитных гидроизоляционных материалов в качестве ремонтных составов в круглогодичном режиме, что отрицательно сказывается на эксплуатационной надежности гидросооружений.

Разновидностью материалов для антифильтрационной защиты сооружений является холодная композиция БНК (битум-наиритовый каучук), использование которой обеспечивает высокую долговечность защитных экранов, имея технологические преимущества по сравнению с горячими составами за счет исключения тепловых процессов. Серьезным недостатком композиции БНК является его многокомпонентность.

Проведены исследования по усовершенствованию композиции БНК, взятой за аналог, по показателям технологичности, путем сокращения компонентов при приготовлении материала с обеспечением равных или близких свойств, характеризующих аналог, с подтверждением их сравнительными испытаниями [1].

В процессе исследований по усовершенствованию составов БНК, с целью упрощения технологии производства материала наиболее эффективным является вариант, при котором взамен основного пластифицирующего компонента - хлорнаиритового каучука марки А (ТУ МХП 1562-54 Р) с оптимальным соотношением добавок – ускорителей, а также вулканизирующих, стабилизирующих и антистарительных компонентов, используется сырая резина с тем же соотношением ингредиентов, приготавливаемых в заводских условиях.

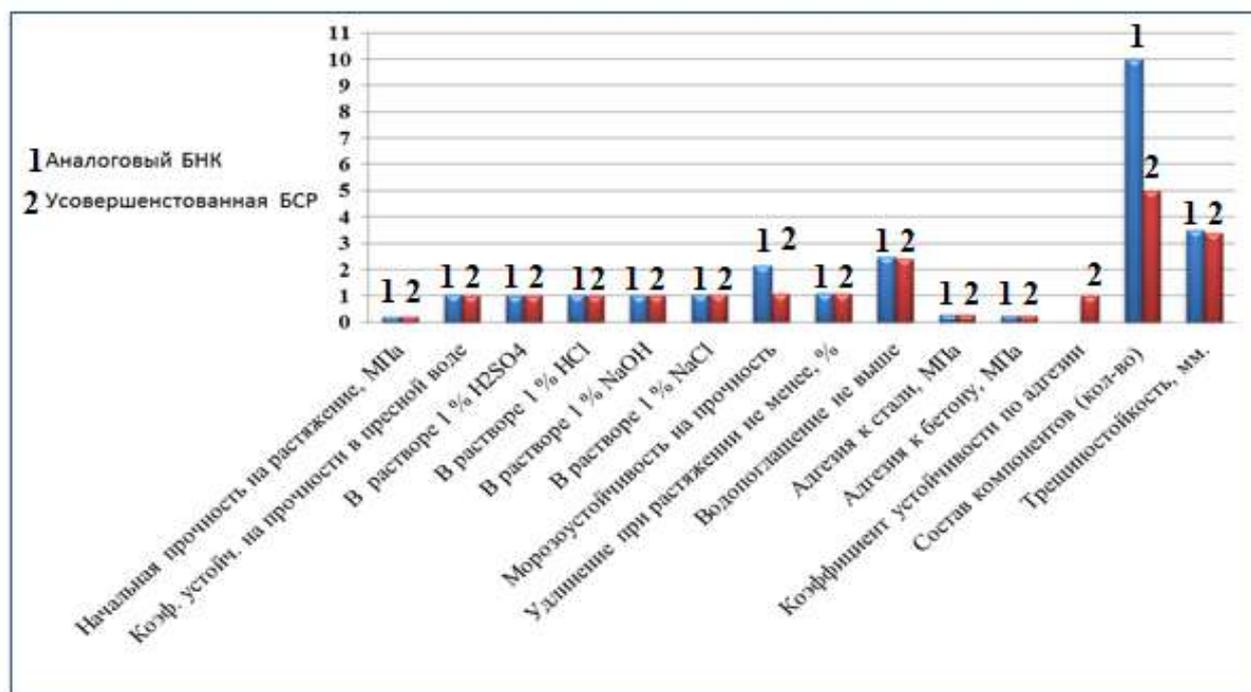


Рис. 1 Сводная диаграмма основных свойств аналогового (1) и усовершенствованного (2) составов холодных битумно-полимерных композиций

При сопоставлении аналога БНК и усовершенствованной композиции (условно названной БСР «битум-синтетическая резина») по основным параметрам видно, что предлагаемая композиция БСР близка по эксплуатационно-техническим параметрам к аналогу. Отличается доступной технологией производства в полевых условиях за счет меньшего количества компонентов. Рекомендуется для широкого внедрения в качестве гидроизоляционной защиты конструктивных элементов ГТС в подводных условиях и в зонах переменного уровня водной среды [2].

Литература

1. Петров А.А., Махмудов И.Э. Технология производства холодной композиции в условиях приобъектных баз ГТС и её применение для антикоррозионной и антифильтрационной защиты элементов сооружений. // Журнал Узбекистони кишлок ва сув хужалиги. 2019. № 7, С. 42.
2. Петров А.А., Казаков Э.А. Холодные битумно-полимерные композиции для антикоррозионной и гидроизоляционной защиты бетонных конструкций ГТС в подводных частях и зонах переменного уровня // Журнал Архитектура строительство дизайн. 2019. № 2, С. 260-262.

Создание литейных модельных комплектов из отходов производства с помощью технологии склеивания

М. Л. Калиниченко (m.kalinichenko@bntu.by)

*Филиал Белорусского национального технического университета
«Научно-исследовательский политехнический институт»*

Модельные литейные комплекты изготавливаются из различных материалов. При этом в современной концепции в основном учитываются только модели, изготовленные при помощи 3D-печати и модели, изготовленные из металлических и пластиковых материалов, где крепление элементов проводится путем использования резьбовых соединений, технологии склеивания или совмещения двух вышеуказанных методов. Как следствие, в работе был рассмотрен вопрос замены импортных пластиковых материалов, на материалы, базирующиеся на отходах литейного производства.

Промышленные модельные пластики выпускаются брусками толщиной от 30 до 70 мм, таким образом, для создания крупных модельных комплектов требуется послойное склеивание данных материалов. Так и алюминиевые литейные шлаки имеют неопределенную геометрию, поэтому их необходимо нарезать на куски типовых размеров, что значительно облегчает крепление нарезанных частей между собой при помощи технологии склеивания.

Исследование пластиковых склеенных соединений было детально рассмотрено в работе [1]. Однако актуальным остается вопрос поведение клеевого шва, нанесенного на пористое тело и последующее приложение сжимающих нагрузок, сопоставимых с давлением, возникающим при вертикальной формовке.

Для изучения сжимающих нагрузок были выбраны пористые материалы на основе алюминия, которые могут использоваться в качестве наполнителя для полых частей модельных комплектов, т. к. отличаются заметно меньшей массой при сопоставимой прочности. Выбор пористой составляющей, в качестве объекта изучения обусловлен сложной зависимостью взаимодействия пор и адгезионных составов, определяющихся жидкотекучестью клеев, размером и процентным содержанием поверхностных пор. Исследование механизма разрушения таких сложных комбинаций рассматривалось на образцах на основе высокопористого алюминия, соединённых между собой адгезивами различного химического состава. После приложения нагрузки в

вертикальной плоскости было выявлено, что при использовании всех типов выбранных клеев не наблюдалось разрушение в зоне соединения, что показывает эффективность адгезионных составов.

Графики деформационных изменений в образцах показали, что воспринимаемая образцами нагрузка, до момента начала разрушения, соответствует порядка 60-70 кН. Разброс полученных данных, может быть, объясним неравномерной пористостью склеенных вспененных материалов. Однако необходимо отметить близкие прочностные характеристики у испытанных образцов, которые колеблются в пределах 8-14%, что является вполне допустимым пределом для материала с различной степенью пористости. Это может зависеть как от прочностных характеристик исходного материала, так и от площади контакта склеенных образцов друг с другом. Этот аспект наблюдается практически во всех пористых материалах и соответствует разрушению первичных поверхностных пор, а также вступлению в «работу» следующего слоя. Данный эффект показывает цикличность действия вспененного материала и добавленных вставок из адгезионных составов.

На следующем этапе проведена оценка обрабатываемости клеевых соединений с помощью токарной и фрезерной обработки. Для этого склеенным образцам была придана цилиндрическая форма и вид усеченной пирамиды. Образцы хорошо выдержали приложенные к ним нагрузки, возникающие как при вращении образца, в случае токарной обработки, так и при вращении режущего инструмента, в случае фрезерования.

Как результат, можно утверждать, что образцы склеенных вспененных материалов могут вести себя сходно с цельнолитыми материалами, но и подобно классическим вспененным материалам, поглощать нагрузки. Однако при создании модельных комплектов демпфирующие свойства материалов являются нежелательными, поскольку нарушается необходимая точность получаемого изделия. Следовательно, для решения поставленной задачи представляют интерес вспененные материалы определенной группы, которые при сохранении преимуществ, свойственных пористым телам (легкость, дешевизна и т.д.), могут вести себя наравне с цельнолитыми материалами.

Литература

1. Калиниченко М. Л., Долгий Л. П., Калиниченко В. А. Технология склеивания: теория, практика, материалы. Минск: БНТУ - 2021. 187 с.

Использование древесных отходов в качестве заполнителя полимерного композита

*В. А. Бондарев (mr.bondarev1@bk.ru),
Т. Н. Стородубцева, О. И. Шакирова
Воронежский государственный лесотехнический
университет имени Г.Ф. Морозова*

Большое количество видов пластмасс не поддаются биологическому разложению и химически инертны в окружающей среде, поэтому такие полимерные изделия сохраняются в течение десятилетий или столетий. Кроме того, такие распространенные пластмассы, как поливинилхлорид (ПВХ) и поликарбонат (ПК), при определенных физических условиях могут медленно выделять токсичные соединения как в воздух, так в воду и почву. Поэтому пластиковые отходы признаны серьезной экологической проблемой во всем мире. Хотя переработка пластиковых отходов в настоящее время рассматривается во многих странах, приоритет отдается анализу и структурированию свойств пластиков в бетоне, а также переработанным полимерам (мелким и крупным древесным заполнителям), разумно подобранным заполнителям в бетоне.

В данном исследовании проанализированы виды переработки полимерных отходов. В ходе исследования выяснилось, что в строительной отрасли в России имеется не большой опыт использования отходов ПВХ в качестве заполнителя в бетонных смесях. В то же время ряд институтов и исследователей описали потенциал использования ПВХ в производстве бетона, технологии смешивания и приготовления. В основном исследуется влияние включения отходов полиэтилентерефталата (ПЭТ) и ПВХ на свойства бетона и цементного раствора [1-2].

Основная задача статьи - выявить, как можно на практике применить использование древесных и полимерных отходов, применяя теоретический и практический анализ. Одним из вариантов является создание облегченного блочного строительного материала, который бы полностью соответствовал экологическим стандартам нашего времени. Результат эксперимента показал, что применение гранул измельченных бутылок ПЭТ и упаковок ПВХ может использоваться вместо наполнителя в бетонных растворах, сохраняя те же свойства, что и в классическом исполнении. Установлено, что прочность и плотность

напрямую зависит от процентного содержания полимерного и древесного наполнителя, находясь в пределах 980-1990 кг/м³. Также выявлено, что прочность бетона на сжатие уменьшилась по мере добавления пластика в бетон, особенно когда содержание пластика превысило 0,5 % от общей массы смеси.

Введение хлопьев вторичного ПЭТ и ПВХ в бетон может снизить вес бетона на 3-7 % и также исключить усадочные трещины при засыхании цементного материала [3]. Применение данной технологии поможет строить более бюджетные и быстровозводимые теплые дома, что особенно актуально в связи с регулярным ростом цен на энергоносители, необходимостью экономии тепла и энергии при производстве материалов.

Использование не теплоизоляционных материалов из местного сырья и полимерных отходов при строительстве ограждающих конструкций зданий является также одним из наиболее перспективных и экономически выгодных методов решения этой проблемы [4-5]. В этом случае технической задачей является снижение материалоемкости и себестоимости композиционных материалов при обеспечении необходимого качества и экологической безопасности.

Поведение обычного бетона, включая различные отходы, такие как ПЭТ трубы и отходы ПВХ, может отличаться от поведения бетона с одним ПВХ наполнителем. Кроме того, в отличие от пластиковых наполнителей, используемых другими исследователями, ПВХ наполнитель, полученный путем дробления листов ПВХ, состоит в основном из частиц различных размеров, включая очень мелкие частицы в виде порошка.

Исследование свойств легкого заполнителя для бетонов, которые готовят с использованием переработанных пластиковых отходов, полученных из обрезков ПВХ-труб, для замены речного песка в качестве мелкодисперсного заполнителя приведен в [4]. Показано, что бетон, приготовленный с частичной заменой ПВХ, был легче и более пластичным (большие коэффициенты Пуассона и пониженный модуль упругости), а также имел меньшую усадку при высыхании. В то же время, обрабатываемость, прочность на сжатие и растрескивание при растяжении бетонов были снижены.

Используемые порошкообразные наполнители могут оказывать различное влияние на структуру и свойства получаемого цементного камня в зависимости от их химической активности, энергетического потенциала, дисперсности, формы частиц и других параметров [2].

С целью изучения свойств древесного полимерно-цементного композита (ДПЦК) были созданы математические модели структуры, а также компьютерные программы, позволяющие изучать поведение материалов разного состава в различных условиях [6-7].

В нашем исследовании программа применена для исследования морозостойкости ДЦПК с моделированием разрушения структуры композитного структурного элемента из древесно-полимерного материала и цемента в процессе увеличения или уменьшения температуры блока.

Применение переработанных пластиковых волокон с высоким пределом прочности на разрыв (например, полипропиленовых волокон) приводит к более значительному повышению прочности бетона на сжатие, чем при использовании волокон с низким пределом прочности на разрыв (т.е. волокна из ПЭТ) [8-10].

Таким образом, имеющиеся публикации, связанные с данной темой исследования, показывают, что применение вторично переработанных ПЭТ заполнителей и волокон в качестве стройматериалов набирает все большую популярность [11]. Приобретенные результаты в процессе эксперимента дают полезную информацию для вторичного применения отработанных пластиковых труб ПВХ и других пластиковых и древесных отходов в легкие бетонные материалы. Гранулы ПВХ и волокна ПЭТ могут быть применены при производстве вместо песка, при изготовлении не стандартных заполнителей для облегченных блочных материалов. Оптимальная степень замены заполнителя, указанная в проанализированных публикациях, должна быть в диапазоне 15-20 % по объему.

Несмотря на то, что в настоящее время имеется много исследований и публикаций по использованию бытовых пластиковых отходов как в качестве заполнителей, так и волокон для изучения изменения свойств бетонных смесей, имеется еще много невыясненных обстоятельств, что открывает путь для дальнейших исследований.

Литература

1. Кудрявцев П.Г., Фиговский О.Л. Нанокompозитные органоминеральные гибридные материалы // Инженерный вестник Дона -2014 - № 2.

URL: vdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2014/2476.

2. Курочка П. Н., Гаврилов А. В. Соотношение размера частиц в полидисперсных структурах как первый шаг к оптимизации составов композиционных вяжущих // Инженерный вестник Дона -2013 - № 2.

URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2013/1596.

3. Сагдеева Г. С., Патракова Г. Р. Переработка отходов производства и потребления с использованием их ресурсного потенциала // Вестн. Казанского технологич. ун-та -2014 -№ 6, С. 194-198.

4. Martinho G., Pires A., Saraiva L., Ribeiro R. Composition of plastics from waste electrical and electronic equipment (WEEE) by direct sampling // Waste Management -2012 -V.32(6), P.1213-1217.

5. Mohammed A.A., Mohammed I.I., Mohammed S.A. Some properties of concrete with plastic aggregate derived from shredded PVC sheets // Construction and Building Materials – 2019. -V. 201, P. 232-245.

6. Мышкис А. Д. Элементы теории математических моделей. - М.: КомКнига - 2007. 192 с.

7. Гулд Х., Тобочник Я. Компьютерное моделирование в физике Ч. 1,2. М.: Мир -1990. 350 с.

8. Gu L., Ozbakkaloglu T. Use of recycled plastics in concrete: A critical review // Waste Management – 2016 - V.51, P.19-42.

9. Li X, Ling T.C., Mo K.H. Functions and impacts of plastic/rubber wastes as eco-friendly aggregate in concrete – A review // Construction and building materials -2020 -V. 240, 117869.

10. Bui N. K., Satomi T., Takahashi H. Recycling woven plastic sack waste and PET bottle waste as fiber in recycled aggregate concrete: An experimental study // Waste management – 2018. -V. 78, P. 79-93.

11. Стородубцева Т.Н., Аксомитный А.А. Современные композиционные материалы для гражданского строительства: монография. Воронежский гос. лесотехнический ун-т им. Г. Ф. Морозова. Воронеж - 2021. 143 с.

Декорирование пористого фаянса высокотемпературной деколью с низкотемпературным обжигом

Г. Н. Папулова (papulova_galina@mail.ru)

МГТУ «Станкин»

Традиционный способ декорирования керамики нанесением низкотемпературной деколи на готовое изделие со стекловидным гладким слоем включает последующий третий низкотемпературный обжиг при 760-790⁰С для выгорания органической составляющей деколи [1, 2]. При этом покрытие отличается недостаточным блеском глазури, сухостью красок и отсутствием синих и красных тонов. Существующая технология также менее экономически выгодна, так как включает три стадии обжига.

Как известно, долговечность декора и его эстетичность связана с подглазурным декорированием. Представляло интерес изучить адгезию пигментной составляющей лаковой пленки деколи при декориро-

вании пористого фаянса высокотемпературной деколью синих и красных тонов, а также качество глазурного покрытия.

При декорировании пористой керамики высокотемпературной деколью изучали влияние интервала температур низкотемпературного обжига на качество пигментного рисунка; подбирали полимерную составляющую и растворители клеющей композиции; изучали влияние толщины лаковой пленки на адгезию пигмента и минеральных добавок в клеющей композиции. Растворитель клеющей композиции, частично растворяя лаковую пленку, ослабляет связь ее с пигментом, и после низкотемпературного обжига адгезия пигмента улучшается.

С целью улучшения адгезионного контакта между деколью и пористой поверхностью использовали различные клеющие композиции, подбирали полимерную составляющую клея с учетом поверхностной энергии полимеров, их термостойкости; плотности энергии когезии и термодинамического качества растворителя (параметра растворимости) [3].

В эксперименте использовали 4%-водный раствор Na-КМЦ, 30%-ный водный раствор декстрина, клей БФ-6, скипидар, тетралин в разных соотношениях. Клей наносили равномерно кистью на пористую поверхность, накладывали лепок деколи и сверху на него наносили растворитель скипидар для улучшения адгезии (можно бутилацетат), разглаживали мокрой бумажной основой, подсушивали и проводили низкотемпературный обжиг в течение 4 ч при 600-650⁰С. Затем методом окунания наносили водную фаянсовую глазурь и производили высокотемпературный обжиг при 1140-1160⁰С. После обжига наблюдали ровное, без разрывов, глазурное покрытие с хорошим блеском.

В работе изучено влияние различных наполнителей (каолин, высушенная фаянсовая масса, кварц, флюс №6), а также растворителей (тетралин, скипидар, раствор ГКЖ-94 в скипидаре) на адгезионные свойства и качество глазурного покрытия для синих и розовых деколей.

При подборе полимера и низкомолекулярной жидкости для клеющей мастики экспериментально показано влияние энергетического параметра полимеров (высокая или низкая поверхностная энергия), параметров совместимости на процессы смешения компонентов (полимер+растворитель в клеющей мастике) и растворения лака (растворитель+лаковая пленка деколи).

Установлены оптимальные количества пигментов, наполнителей и растворителей. Лучшие результаты по адгезии и блеску глазури достигнуты при использовании в качестве клея 4%-водного раствора Na-КМЦ с добавками флюса № 6 (12% масс.) и тетралина (22% масс.), а также с добавками флюса № 6 (1,5% масс.), фаянсовой массы (12% масс.) и скипидара (21,8% масс.).

Показано, что понижение температуры низкотемпературного обжига до 620⁰С для выгорания лаковой составляющей улучшает адгезию пигментов.

Для повышения качества глазурного покрытия Дулевскому красочному заводу выданы соответствующие рекомендации.

Литература

1. Мороз И.И. Технология фарфоро-фаянсовых изделий. М: Стройиздат, 1984, 334 с.
2. Щепочкина Ю. А. Керамический пигмент. Патент РФ2322405 (опубл. 2008).
3. Охрименко И. С., Верхоланцев В. В. Химия и технология пленкообразующих веществ. Уч. пособие для Вузов –Л: Химия, 1978. 392 с.

Сопоставительные характеристики полиуретановых гелей различной химической природы

Г. И. Горяйнов, О. Н. Саракуз, А. К. Батанов, К. А. Батанов
(ggcomposit@mail.ru)

**Государственный университет морского и речного флота
им. адмирала С. О. Макарова**

Предложено [1] использование в качестве полимерной основы для получения полиуретановых гелей олигомерных полимерных материалов, в том числе, простых или сложных гидроксилсодержащих полиэфиров и полидиендиолов. Такой широкий спектр используемых исходных компонентов позволяет получать гели с весьма разнообразными физико-химическими и эксплуатационными характеристиками. Полученные гели имели мягкую пространственную структуру материала за счет образования как полимерной линейной цепи, так и пространственной химической сетки с эластичными полиэфирными (ПЭС-гели) или диеновыми сегментами (ДС-гели). Было показано, что жизнеспособность (время сохранения текучести) ПЭС- гелей и ДС- гелей составляет ~ 6-8 ч. Время отверждения около 24 ч.

Из таблицы видно, что замена полиэфира на олигодиеен значительно влияет на механические и диэлектрические характеристики геля.

Таблица – Свойства полиуретановых гелей

№	Наименование показателей геля	ДС	ПЭС
1	Тангенс угла механических потерь	0,30	0,75
2	Сдвиговой модуль механических потерь, Па	20000	40000
3	Удельное объемное электрическое сопротивление при 20°C, МОм·см, после выдержки в минерализованной воде в течении 8 месяцев	1250	200
4	Равновесное набухание в морской воде, %	0.1	3
5	Тангенс угла диэлектрических потерь, tgδ	0,27	0,38

Особый интерес представляет сравнение зависимостей удельного объемного электрического сопротивления от времени выдержки в минерализованной воде при комнатной температуре (рис.).

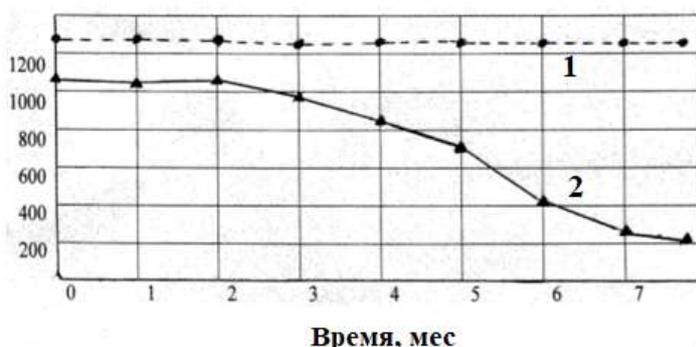


Рисунок - Зависимость удельного объемного сопротивления R (МОм·см) от времени выдержки в минерализованной воде: 1- ДС-гель, 2 - ПЭС-гель

Литература

1. Саракуз О.Н., Горяйнов Г.И., Батанов А.К. Полиуретановый гель. RU 2683098 (опубл. 2018 г)

Адгезия на ювенильных и подобных контактах

**Ю. М. Евдокимов (evdokur@mail.ru), В. Ю. Прохоров,
М. А. Гудков, Э. Ж. Бамба**

Академия государственной противопожарной службы МЧС России

Несмотря на достаточное количество работ по оценке когезионных свойств слюд и иных слоистых материалов [1-6] адгезионные

контакты различных 2D-материалов (дисульфид молибдена-диоксид кремния, нитрид бора-дисульфид молибдена, селенид молибдена-дисульфид серы, сцепление нанолистовых Ван дер Ваальсовых материалов), отражены в литературе слабо [4-6], хотя это важно при создании элементов гибкой электроники, оптических фильтров, сенсоров, полевых транзисторов, слюдинитов и т. п. Для сцепления различных слоев часто достаточно электростатических, Ван-дер-Ваальсовых сил и даже сил Казимира.

В работе приводятся результаты исследований по самосцеплению ювенильных поверхностей слюд различных марок (биотит, флогопит, мусковит, вермикулит), оценке свойств иных контактов (оптических, плиток Иогансона), ибо они во многом схожи (контакты на воздухе без адгезивов).

Ювенильные поверхности слюд получали при многократном расщеплении пластин с помощью липкой ленты по методике, описанной в [4]. Впоследствии ювенильные поверхности (толщина листочков слюд различных марок составляла 1-5 мкм) дублировались при прижиге с одинаковым усилием и оценивалась прочность адгезионного соединения (ПАС) при отслаивании с заданной скоростью [4]. Для всех дублированных пар (мусковит-флогопит, мусковит-биотит, мусковит-вермикулит, флогопит-биотит и другие) наблюдалось значительное сцепление, сравнимое с когезионной прочностью слюды меньшей прочности на расслаивание.

Со временем пребывания на воздухе ювенильные поверхности «стареют» и при каждом последующем дублировании и отслаивании через определенные промежутки времени (10 минут) ПАС понижалась. К примеру, ПАС в системе флогопит-мусковит составляла около 1000 мДж/м^2 при контакте сразу после отслаивания, но понизилась со временем пребывания на воздухе в течение 5 и 15 минут до 600 и 230 мДж/м^2 , соответственно. Такое понижение (с учетом расклинивающего давления тонкой плёнки водой) характерно и для когезионной прочности слюд (для флогопита снижение когезионной прочности почти на порядок после 30 минут пребывания расщепленных поверхностей на воздухе).

Проанализированы оптические контакты (стёкол) двух тщательно полированных поверхностей, сближенных на расстояния, сравнимые с длиной световых волн, а также сцепление приведенных в контакт (притирка) полированных стальных плиток Иогансона (с зазором менее $0,01 \text{ мкм}$). Во всех случаях наблюдалось значительное

сцепление (0,01-0,03 МПа) при испытании контактов на сдвиг и отрыв. В природе подобные процессы аналогичны эпитахсии (срастание минералов различной природы).

Результаты работы позволяют подробнее разобраться с получением новых гетероструктур, чипов, различного рода интеллектуальных систем.

Литература

1. Дерягин Б. В., Кротова Н. А., Смилга В. П. Адгезия твердых тел, М.: Наука. -1973. 280 с.

2. Мецик М. С. Работа расщепления кристаллов слюды // Изв. Томск. политехнич. ин-та им. С.М. Кирова -1956 -Т. 91, С. 427-436.

3. Упит Г. П., Варченя С. А. Природа адгезионных сил на ювенильном контакте золото-кремний // Сб. тезисов 2 Всесоюзн. симпоз. по активации поверхностей твердых тел. Тарту -1977, С. 55-56.

4. Евдокимов Ю. М., Комраков П. В., Гапеев А. А. Адгезионные свойства слюд на ювенильном контакте // Матер. 2 Междунар. науч.-практич. конф. «Редкие металлы и материалы на их основе. Технология, свойства и применение», посвященное памяти акад. Н. П. Сажина (РЕДМЕТ-2022). Москва - 2022, С. 338-339.

5. Liu X., Hersam M.C. Borophene – graphene heterostructures // Sci. Adv. - 2019 -V5: eoax6444. DOI:10.1126/sciadv.aax6444

6. Zhao S., Li Z., Huang X. et al. Excitons in mesoscopically reconstructed moire heterostructures // Nature Nanotech -2023 -V.18. P. 572-579. <https://doi.org/10.1038/s41565-023-01356-9>

Влияние концентрации Неозона-Д на термостабильность полиуретановых эластомеров типа СКУ-ПФЛ

***М. В. Перепода (Mari.perepada@mail.ru), В. Ю. Сеничев
Институт технической химии УрО РАН***

В различных сферах промышленности широко используются изделия на основе литьевого полиуретана СКУ-ПФЛ-100 и его аналогов. Известно, что такие материалы рекомендуется эксплуатировать при температурах не выше 90°C, поскольку при более высоких температурах может происходить разрушение надмолекулярной структуры материала и окислительные процессы уретановых групп. В этом направлении встает вопрос повышения термостойкости существующих полиуретановых материалов в области температур 90-120°C,

что дало бы возможность их эксплуатации в ряде специальных технологических процессов, проводимых при повышенных температурах.

В работе [1] повышение термостойкости полиуретанов было рассмотрено применительно к использованию металлокомплексных соединений в качестве стабилизаторов химической стойкости. С другой стороны, в качестве такого рода стабилизаторов используются также аминоксодержащие соединения, хорошо проявляющие себя в качестве ингибиторов термоокисления [2].

Целью настоящей работы являлся выбор оптимального содержания ингибитора Неозона-Д (N-фенил-2-нафтамин) и оценка термостабильности эластомеров, получаемых при отверждении литьевых полиуретановых композиций.

Синтез образцов СКУ-ПФЛ-100 с различным содержанием Неозона Д был проведен по двухстадийной методике [3]. После изготовления образцы термостатировались в атмосфере кислорода на протяжении 16 суток при 100°C , после чего испытывались при 25°C на разрывной машине Instron-3565 для определения модуля Юнга (ГОСТ ISO 7743—2013), выбранного в качестве основного критерия стабильности, ввиду большей чувствительности данного параметра к внешним условиям. Плотность химической сетки определялась по данным равновесного набухания образцов в трибутилфосфате с использованием уравнения Флори-Ренера [4] для расчета M_c (молекулярной массы отрезка цепи между соседними узлами сетки).

Полученные результаты (рис.1) наглядно показывают зависимость скорости деградации материала от концентрации стабилизатора химической стойкости.

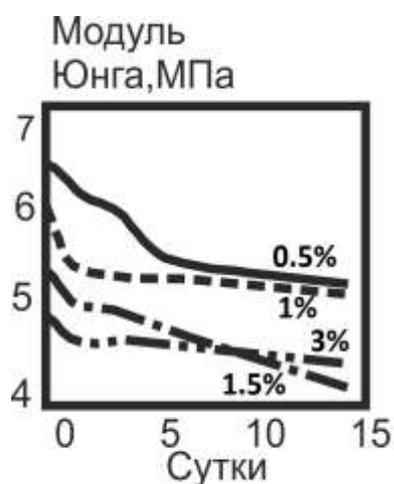


Рисунок 1 - Зависимость модуля Юнга от времени выдержки при 100°C при различных содержаниях Неозона Д.

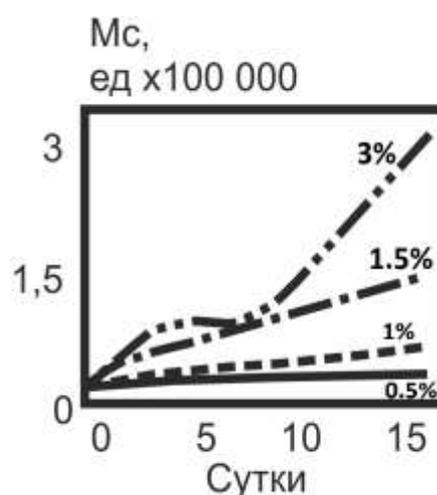


Рисунок 2 - Зависимость величины M_c образцов полиуретана от времени выдержки при 100°C при различных содержаниях Неозона Д.

По мнению авторов, снижение термостабильности конечных полиуретановых материалов при уровне содержания Неозона Д выше 1% масс. связано с негативным влиянием избыточного количества этого компонента на химическую сетку материала (рис. 2), а также может быть частично связано со снижением фазовой стабильности смесей Неозона с полиуретаном, что отмечалось по частичному выделению избыточного стабилизатора в образцах при термостатировании.

Литература

1. Липатов Ю. С., Козак Н. В., Низельский Ю. Н. и др. Влияние соединений металлов на физическое старение полиуретанов // Высокомолек. соед. А - 1999 -Т.41 -№8, С. 1308-1315.
2. Антипова В.Ф., Марей А.И., Апухтина Н.П и др. Влияние природы диизоцианата на термоокислительную стабильность полиуретанов сложноэфирного типа // Высокомолек. соед. А -1970 -Т.12 -№10, С. 2242-2246.
3. Tereshatov V.V., Slobodinyuk A.I., Makarova M.A. et al. Characteristics of polyether urethanes with mixed soft segments, prepared by two-and three-step procedures // Russian J. Appl. Chem. -2016 -V.89, P. 943-948.
4. Терешатова Э. Н., Терешатов В. В., Бегашев В. П., Макарова М. А. О выборе растворителей для определения параметров сетки сегментированных полиуретанов // Высокомолек. соед. Б – 1992 – Т. 34 – №. 8, С. 22-26.

Работа выполнена в рамках Государственного задания (номер государственной регистрации темы 122011900165-2) с использованием оборудования ЦКП «Исследования материалов и вещества» ПФИЦ УрО РАН

Использование полимерной цианакрилатной наноконпозиции для бездеформационной фиксации заготовок при фрезерной обработке

***А. С. Кононенко, Р. Р. Хаббатуллин (khabbatullin.roman@yandex.ru)
МГТУ им. Н. Э. Баумана***

Использование традиционных зажимных методов закрепления заготовок при фрезерной обработке вызывает деформации, негативно влияющие на точность обработки, а порой делающие недостижимыми требования к точности размеров. Для бездеформационного закрепления в настоящее время применяют магнитные плиты и вакуумные столы, которые имеют ряд недостатков: первые недопустимо использовать при работе с немагнитными материалами (кото-

рые широко распространены в роботостроении, аэрокосмической области и авиастроении); вторые – сложны в эксплуатации в единичном и мелкосерийном производстве (для каждой детали необходимо изменять отдельную конструкцию вакуумной плиты).

Поэтому, для закрепления заготовки на столе фрезерного станка целесообразно применение полимерных материалов, разнообразие которых позволяет подобрать оптимальный клеящий состав для конкретного случая закрепления. Поскольку стоимость механической обработки во многом определяется временем работы оборудования, целесообразно применять полимерные составы с малым временным интервалом набора прочности. В данном случае оптимальным выбором будут цианакрилатные клеи.

В ряде источников [1,2] отмечается, что к достоинствам полимеров можно отнести универсальность и простоту применения, высокую проникающую способность, за счет чего достигается равномерное распределение клеящего состава по всей площади склеивания, что позволяет значительно уменьшить возможные деформации и перекосы в процессе обработки от контакта двух поверхностей. Разрушение большинства полимерных материалов происходит при температурах выше 150°C. Соответственно, процесс разделения подложки и обработанной детали можно осуществлять одновременно с термической обработкой готовой детали.

В России широко представлены цианакрилатные полимерные составы таких иностранных компаний как «ThreeBond» (Япония), «Loctite» (США), ООО «Технобазис» и АО «НИИ полимеров» (Россия). Из номенклатуры полимеров вышеназванных производителей стоит выделить цианакрилатные составы Loctite 496 и ТК-200, отличающиеся наилучшими характеристиками.

Следует также отметить недостатки полимерных материалов, к которым относятся невысокие упругие свойства, прочностные характеристики и недостаточная стойкость к вибрационным нагрузкам, что ограничивает их применение для приклеивания заготовок при механической обработке. Однако, модифицирование полимерных составов наноразмерными наполнителями, позволяет значительно повысить механические свойства полимеров [3]. Влияние наполнителей на свойства исходного состава зависит от размеров частиц, концентрации, химической природы полимерной матрицы, а также от их вида. При добавлении наноразмерных частиц в полимер, частицы могут принимать активное участие в процессе смешивания, образуя

дополнительные узлы или центры структурообразования, вокруг которых образуются ориентированные слои полимерной матрицы с плотной упаковкой входящих в наноккомпозит компонентов. Такие узлы в массовом составе оказывают положительное влияние на прочность наноккомпозиции [4].

Наибольшее распространение в качестве модификаторов получили углеродные нанотрубки (далее – УНТ) и нанопорошки оксидов металлов [5].

Для описания степени увеличения модуля упругости полимеров, наполненных частицами, в работе [6] было предложено использовать формулу Коунто:

$$\frac{E_K}{E_{II}} = (1 - \varphi_H^{1/2}) + \frac{E_H}{\frac{(1 - \varphi_H^{1/2})}{\varphi_H^{1/2}} \cdot E_{II} + E_H},$$

где E_K , E_{II} , и E_H – модули упругости композиции, ненаполненного полимера и наполнителя соответственно, МПа; φ_H – объемная доля наполнителя.

Деформационные свойства полимерных наноккомпозитов могут повышаться благодаря тому, что при низком объемном содержании наноразмерные частицы свободно перемещаются в полимерной матрице, которая свободно растягивается. В этом случае вязкое сопротивление перемещению частиц наполнителя с высокой адгезией к полимерной матрице может повышать деформационно-прочностные свойства наноккомпозита при разрыве. Полимеры с микроразмерными частицами наполнителя напротив, характеризуются меньшей подвижностью, имеют более высокие напряжения, что обуславливает снижение деформации композита [7]. Поэтому, в соответствии с формулой Коунто, наполнение цианакрилатного полимера наноразмерными частицами оксидов кремния, алюминия и УНТ позволит увеличить модуль упругости и, соответственно, прочность наноккомпозита.

Модуль упругости цианакрилатных полимеров составляет около 1,8 ГПа, а модули упругости оксидов кремния и алюминия составляют, соответственно 100 и 360 ГПа, а УНТ – 1000 ГПа [8, 9].

Из анализа зависимости относительного увеличения модуля упругости E_K / E_{II} от объемной доли наполнителя φ_H получили, что оптимальная массовая концентрация диоксида кремния составляет от 1,5% до 2,5%, оксида алюминия от 0,4% до 0,8%, УНТ от 0,3% до 0,5%.

По результатам теоретических расчетов были выполнены исследования прочности полимерных составов по нормальным разрушающим напряжениям. Получили, что добавление нанопорошка SiO_2 в количестве 2 % по массе в цианакрилатный полимер Loctite 496, приводит к увеличению прочности чистого состава на 75 % (с 12,2 до 21,4 МПа), для состава ТК-200 увеличение прочности составило 109 % (с 22,1 до 46,3 МПа). Наночастицы Al_2O_3 в массовой концентрации 0,5% увеличили прочность полимера Loctite 496 на 16 % (с 12,2 до 14,2 МПа), ТК-200 на 37 % (с 22,0 до 30,2 МПа). Массовая концентрация УНТ в 0,5 % привела к увеличению прочности полимера Loctite 496 на 52 % (с 12,2 до 18,6 МПа), ТК-200 на 81 % (с 22,0 до 40,0 МПа) [10].

Таким образом, наибольшие значения прочности (до 46,3 МПа) были достигнуты в полимерной композиции клея ТК-200 с наночастицами диоксида кремния в массовой концентрации 2 %. Полученная прочность является достаточной при использовании модифицированной наноконпозиции цианакрилатного клея для бездеформационной фиксации заготовок при фрезерной обработке.

Литература

1. Полтавец О.Ф., Зимин В.В., Диланян К.Р. Пути повышения точности обработки корпусных деталей на многоцелевых станках. Обзор. С-3. Технология и автоматизация производства. М.: ЦНИИТЭИавтосельхозмаш -1990, 90 с.
2. Кононенко А.С. Технологические процессы реновации машин и оборудования полимерными материалами: учебно-методическое пособие – М.: Изд.-во МГТУ им. Н.Э. Баумана -2022, 45 с.
3. Kononenko A. S., Solovyeva A.A., Komogortsev V.F. Theoretical determination of the minimum thickness of a polymer layer providing ensured protection of a shaft–bearing joint from fretting corrosion // Polym. Sci. Ser. D. -2020 -V.13 -№ 1. P. 45-49.
4. Ковачич Л., Холодова И. В. Склеивание металлов и пластмасс. М.: Химия -1985, 240 с.
5. Кононенко А. С., Хаббатуллин Р. Р. Теоретическое обоснование условия применимости способа бездеформационной фиксации заготовок с помощью полимерного клея при механической обработке на фрезерных станках с ЧПУ // Клей, герметики, технологии – 2021 – № 12, С. 20-26.
6. Козлов Г. В., Яновский Ю. Г., Карнет Ю. Н. Структура и свойства дисперсно-наполненных полимерных композитов: фрактальный анализ: [монография] / - М.: Альянстрасатом -2008, 363 с.
7. Веселовский Р. А., Филипович А. Ю. Влияние свойств граничных слоев реактопластов на адгезионную прочность клеевых соединений // Механика композитных материалов - 1986 - № 6, С.1003-1006.

8. Притыкин Л. Н., Драновский М. Г., Поркмяян Х. Р. Клеи и их применение в электротехнике. М.: Энергоиздат -1983, 136с.

9. Фрейдин А. С. Полимерные водные клеи. М.: Химия -1985, 144с.

10. Кононенко А. С., Хаббатуллин Р. Р., Сережкин М. А. Определение оптимального состава цианакрилатной нанокompозиции для бездеформационной фиксации заготовок на фрезерных станках с ЧПУ // Ремонт. Восстановление. Модернизация – 2021 – № 4, С. 34-39.

Применение акриловых композиций марки Квант, отверждаемых ультрафиолетом, в качестве защитного покрытия кварцевых многомодовых оптических волокон

Д. А. Тарасов (d.tarasov@vniikp.ru)

*Всероссийский научно-исследовательский
проектно-конструкторский и технологический
институт кабельной промышленности*

Ежегодный рост трафика передаваемой информации в сетях связи превышает 25 %, что ведёт к прокладке всё новых и новых линий связи. Оптимальной средой для передачи больших объёмов информации за минимальное время и с минимальными потерями является кварцевое оптическое волокно (ОВ), состоящее из кварцевого световода и защитного покрытия. Как известно из ранее опубликованных работ, например [1], защитное покрытие (ЗП) ОВ оказывает непосредственное влияние на его характеристики. Наиболее распространённым типов ЗП являются двухслойное покрытие на основе акриловых УФ-отверждаемых композиций.

В настоящей работе приведены результаты испытаний кварцевых многомодовых ОВ с диаметром световода 125 мкм и двухслойными ЗП на основе композиций, разработанных АО «НИИ полимеров». Квант-408 и Квант-409, а также Квант-410 и Квант-411. Помимо выбора композиций для ЗП, по результатам испытаний был осуществлён выбор оптимального соотношения толщин первого и второго слоёв ЗП. Необходимо отметить, что композиции Квант-408 и Квант-409 применяют для производства одномодовых оптических волокон с диаметром световода 125 мкм. Композиции Квант-410 и Квант-411 – для нанесения защитного покрытия на световоды диаметром 80 мкм.

Описание образцов ОВ, подвергаемых испытаниям приведено в таблице 1.

Таблица 1 – Испытуемые образцы

№ образца	Покрытие	Диаметр световода, мкм	Диаметр первого слоя ЗП, мкм	Диаметр второго слоя ЗП, мкм	Соотношение толщин первого и второго слоёв ЗП, %
1	Квант-408/409	125,5	170	239	39 / 61
2	Квант-408/409	125,9	190	250	52 / 48
3	Квант-410/411	125,5	186	249	49 / 51

Образцы ОВ, изготовленные ПАО «ПНППК», подвергались испытаниям на стойкость к воздействию температурных циклов от минус 60°С до 85°С по ГОСТ Р МЭК 60793-1-52-2015 с помощью климатической камеры КТХ-74М и на стойкость к погружению в воду по ГОСТ Р МЭК60793-1-53-2015. Коэффициент затухания измерялся по методу С ГОСТ Р МЭК 60793-1-40-2012 с помощью оптического рефлектометра временной области EXFO FTB-500, усилие снятия защитного покрытия измерялось по ГОСТ Р МЭК 60793-1-32-2010 с помощью разрывной машины Zwick Roel с датчиком до 100 Н и инструментом для снятия защитного покрытия Knipex KN-1285100SB.

Результаты испытаний приведены в Таблицах 2 и 3.

Таблица 2 – Стойкость к воздействию температурных циклов (коэффициент затухания, дБ/км, на длинах волн 850 / 1300 нм)

№ образца	НКУ	- 60°С	85°С	- 60°С	85°С	НКУ
1	2,345/0,705	2,413/0,832	2,389/0,669	2,587/0,987	2,372/0,657	2,312/0,651
2	2,385/0,527	2,390/0,637	2,509/0,545	2,525/0,787	2,511/0,535	2,409/0,538
3	2,308/0,573	2,447/0,818	2,342/0,576	2,925/1,404	2,341/0,570	2,311/0,596

Как видно из результатов, лучшую стойкость к воздействию температурных циклов (Таблица 2) показал образец ОВ с ЗП из композиций Квант-408 и Квант-409, толщины первого и второго слоёв ЗП которого приблизительно равны.

Таблица 3 – Стойкость к погружению в воду

№ образ-ца	Коэффициент затухания на длинах волн 850 / 1300 нм, дБ/км			Усилие снятия ЗП, среднее / пиковое, Н	
	НКУ	через 2 ч после погружения	через 30 дней после погружения	до испытания	после испытаний
1	2,265 / 0,573	2,206 / 0,491	2,198 / 0,477	1,49 / 1,82	1,54 / 1,73
2	2,401 / 0,545	2,382 / 0,531	2,373 / 0,502	1,53 / 1,64	1,52 / 1,67
3	2,306 / 0,549	2,216 / 0,527	2,267 / 0,635	2,38 / 2,70	2,55 / 2,75
ГОСТ	-	Прирост не более 0,2 дБ/км		1,0...5,0 / 1,0...8,9	

Литература

1. Schmid S.R., Toussaint A.F. Optical fiber coatings. Chapter 4 (pp. 95-122) of Specialty optical fibers handbook edited by Mendez A. and Morse T.F. 2007. Academic Press. 841 p.

Термоплавкие отверждаемые герметики на основе хлорбутилкаучука

***А. Р. Ахмедгораева, Р. Ю. Галимзянова, Н. И. Гараев,
Ю. Н. Хакимуллин (hakim123@rambler.ru)
Казанский национальный исследовательский
технологический университет***

Широко развивающейся областью применения герметиков является герметизация стеклопакетов. Для герметизации первого контура стеклопакета применяют неотверждаемые герметики на основе бутилкаучука (БК), благодаря высокой газо- и влагонепроницаемости он обеспечивает хорошую защиту стеклопакета от окружающей среды.

Основные требования, предъявляемые к герметикам для герметизации второго контура стеклопакета:

- обеспечение конструкционной прочности - прочность в процессе эксплуатации $\approx 0,5$ МПа;
- адгезия к стеклу и дюралюминию;
- высокая газонепроницаемость;

- механизированное нанесение;
- высокая скорость отверждения – через 24ч при нормальных условиях твердость по Shore A – 40 у.е.

Для герметизации второго контура первоначально использовались хот-мелт (термоплавкие) герметики на основе БК. Однако для них свойственна хладотекучесть, что в условиях эксплуатации приводит к нарушению герметичности.

Поэтому было решено разработать реактивные термоплавкие герметики на основе сополимеров полиизобутилена. Если использовать герметики на основе хлорбутилкаучука (ХБК), то для них характерна в силу высокой газонепроницаемости низкая скорость отверждения, приводящая к тому, что требуемая прочность достигается только через 30 дней после начала отверждения, а это недопустимо.

В результате проведенных исследований, были выбраны оптимальные составы отверждаемого и реактивного термоплавкого герметиков на основе хлорбутилкаучука (таблица 1) и проведена оценка их свойств (таблица 2).

Таблица 1 –Рецептуры герметиков

Ингредиенты	Содержание, масс. ч.	
	Отверждаемый герметик	Реактивный хот-мелт
Хлорбутилкаучук ХБК-139	100	80
Полиэтилен высокого давления 10803-020	-	20
Dynasylan 1189 (N-(n-бутил)-3-аминопропилтриметоксисилан)	4	3,5
Карбонат кальция Отуасарб 3Т	150	150
Нефтяной пластификатор ПН-6Ш	15	15
Рубракс	30	30
Технический углерод П-803	5	5
Оксид магния	5	5

В таблице 2 представлены сравнения свойств разработанных герметиков, а также термоплавкого герметика на основе полиизобутилена и бутилкаучука (HOTSEAL, Россия), который применяется во втором контуре стеклопакетов.

Таблица 2 – Свойства разработанных герметиков

Показатель	HOTSEAL	Отверждаемый герметик	Реактивный хот-мелт на основе ХБК
Начальная прочность при разрыве (через 24 часа), МПа	-	0,19	0,5
Условная прочность при растяжении, МПа	$\leq 0,09$	1,75	2,5
Относительное удлинение при разрыве, %	≤ 450	650	580
Адгезионная прочность к дюралюминию, МПа	$\leq 0,40$	0,41	0,64
Характер разрушения	когезионный	когезионный	когезионный
Сопrotивление текучести, мм (80°C, 6 ч.)	-	0	0

Следует отметить, что образование 3-х мерной сетки в процессе отверждения препятствует течению такого герметика в процессе эксплуатации и тем самым устраняет основной недостаток, присущий термоплавким герметикам на основе БК. Кроме того, уже через сутки после нанесения такого герметика, он обладает требуемой прочностью.

**Влияние дисперсности, текстурных свойств наполнителя
и режимов течения на реологические свойства
олигомерной композиции**

Ю. Г. Целищев (tselishch@yandex.ru)

Пермский федеральный исследовательский центр УрО РАН

Применение микроразмерных частиц в качестве дисперсных наполнителей олигомерных матриц, широко используемое с целью придания композициям новых функциональных качеств, сопровождается изменением реологических свойств.

Целью работы являлось определение влияния размеров частиц дисперсных наполнителей, их текстурных характеристик и режимов течения олигомерной композиции на её реологические свойства.

Влияние текстурных характеристик дисперсных наполнителей на показатели течения композиций оценивалось по их площади поверхности, размеру, форме и объёму пор, определяемых методами низкотемпературной волюмометрической адсорбции азота.

В качестве наполнителей использовались микрочастицы полиметилметакрилата (ПММА) и наноразмерные частицы диоксида кремния – аэросилы, белые сажи и синтезированные мезопористые материалы, в качестве олигомерных матриц невысокой вязкости – олигодивинилизопрен и полидиенуретанэпоксид с пластификаторами.

С использованием методов ротационной вискозиметрии показано, что кривые течения композиций при изменениях размеров частиц, их содержания, температуры среды и скорости сдвига отличаются формой и площадью гистерезиса. Определено, что использование наноразмерного наполнителя (SiO_2 марки А-380), в отличие от микроразмерного (ПММА), приводит к образованию специфичных областей на гистерезисах кривых течения, связанных с процессами образования и разрушения микро- и наноструктур частиц в композициях.

Оценено влияние амплитуды (0-100 Па) и частоты (0,01-10 Гц) приложенных колебаний, ступенчатых воздействий напряжения сдвига (160-0,01 Па), температуры среды (20-70°C) и содержания диоксида кремния (0-1 % об.) на реологические свойства и процессы структурообразования наноразмерного наполнителя в объёме олигомерной композиции при её течении.

Диэлектрические характеристики однокомпонентного полиуретана, модифицированного алкоксисиланами в СВЧ радиодиапазоне

***В. Ю. Чухланов (krypton0@mail.ru), Н. Н. Смирнова, А. А. Алешин
Владимирский государственный университет имени
А. Г. и Н. Г. Столетовых***

Реакционноспособные олигомеры находят самое широкое применение в композиционных материалах в качестве полимерных связующих с наполнителями в виде дисперсных частиц, волокон, сплошных и полых микросфер. Такие материалы сочетают высокую механическую прочность с хорошими диэлектрическими свойствами [1-3], что позволяет их использовать в качестве элементов конструкций стационарных

и мобильных радиолокационных станций, защитных радиопрозрачных экранов космических аппаратов и межпланетных станций [4, 5]. При этом в качестве связующих, помимо наиболее распространенных эпоксидных и ненасыщенных полиэфирных смол в ряде случаев используют и полиуретаны [6]. Композиционные материалы на основе полиуретанов представляют практический интерес вследствие высокой теплостойкости, низкой хрупкости, малой усадки при отверждении, стабильности технологических свойств и ряда других свойств. Однако характеристики этих материалов не всегда соответствуют требованиям современной техники, поэтому получение материалов, обладающих улучшенными показателями, имеет важное научно-техническое значение. Так, например, при использовании полиуретанов в технике СВЧ в процессе эксплуатации наблюдается определенная нестабильность диэлектрических характеристик [7]. Это связано с наличием достаточно большого количества полярных групп в макромолекуле и, соответственно, определенной гидрофильностью композиции.

С целью расширения областей применения полиуретаны часто подвергают физической или химической модификации. В настоящее время значительное внимание уделяется использованию в качестве модификаторов кремнийорганических соединений. Так, например, при изготовлении электроизоляционных покрытий для модификации органических смол достаточно часто используют полиметилфенилсилоксановую смолу. Однако в области композиционных материалов такой подход используют достаточно редко, что связано с ухудшением физико-механических свойств связующего, в том числе и снижении адгезии к стеклянному наполнителю. Более перспективным является использование в качестве модификатора эфиров ортокремневой кислоты, однако данные по диэлектрическим характеристикам таких материалов в СВЧ – радиодиапазоне крайне разрознены и противоречивы.

В представленной работе изучены диэлектрические характеристики однокомпонентных полиуретанов, модифицированных эфирами ортокремневой кислоты, в частности, тетраэтоксисиланом (ТЭС) и тетрапропоксисиланом (ТПС), с целью улучшения диэлектрических характеристик в сантиметровом СВЧ-радиодиапазоне.

Показано, что введение ТЭС и ТПС в полиуретановый олигомер приводит к значительному повышению гидрофобных свойств разработанной композиции.

В процессе исследований выявлено, что диэлектрическая проницаемость в значительной степени зависит как от природы эфиров ортокремневой кислоты, так и их содержания в композиции. Была получена зависимость тангенса угла диэлектрических потерь на частоте 9.8 ГГц от содержания эфиров ортокремневой кислоты. Установлено, что диэлектрические потери существенно меньше в композициях, модифицированных эфирами ортокремневой кислоты, по сравнению с немодифицированными однокомпонентными полиуретанами. Наибольший эффект достигается при использовании в качестве модификатора ТЭС в концентрации от 3 до 5 процентов. Независимо от природы эфиров ортокремневой кислоты, при концентрации последнего в композиции свыше 5% наблюдается возрастание диэлектрических потерь (рис.1) и увеличение тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ (рис.2).

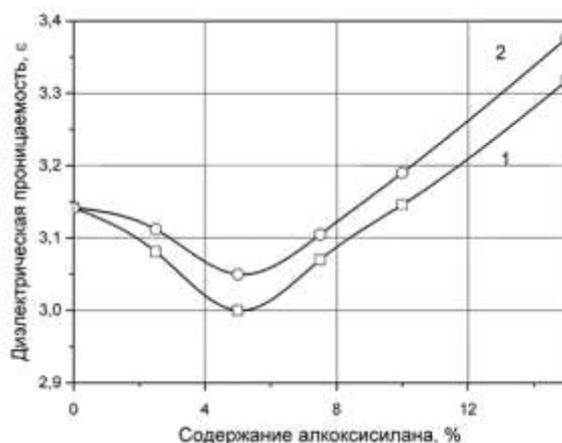


Рисунок 1- Зависимость диэлектрической проницаемости композиций на частоте 9.8ГГц (кривая 1- ТЭС, кривая 2 - ТПС).

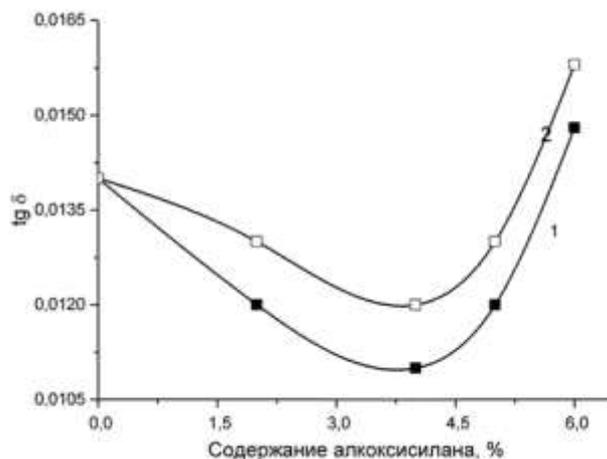


Рисунок 2 - Зависимость диэлектрических потерь от содержания модификатора (кривая 1-ТЭС, кривая 2- ТПС)

Установлено, что влагопоглощение модифицированных эфирами ортокремневой кислоты материалов значительно ниже, чем немодифицированных. Это приводит к снижению диэлектрических потерь и, как следствие, к более высокой стабильности электрических свойств в процессе эксплуатации материалов на основе однокомпонентных полиуретанов.

Литература

1. Гуртовник И. Г., Соколов В. И., Трофимов Н. Н., Шалгунов С. Г. Радиопрозрачные изделия из стеклопластиков. М.: Мир -2002. 368 с.
2. Яковлев С. Н. О некоторых физических свойствах конструкционных полиуретанов // Известия СПбГТИ -2013 -№ 20, С. 78-80.
3. Чухланов В. Ю., Селиванов О. Г. Диэлектрические свойства герметизирующей композиции на основе эпоксидиановой смолы, модифицированной полиметилфенилсилоксаном, в сантиметровом СВЧ-радиодиапазоне // Клеи, герметики, технологии -2015 -№ 3, С. 6-10.
4. Chukhlanov V.Yu., Kriushenko S.S., Chukhlanova N.V. Elastic Polyurethane Foams Modified by Tetraethoxysilane // Theor. Found. Chem. Eng. -2015 -V. 49 - N.4, P. 518-522.
5. Осипчик В.С, Костромина Н.В, Олихова Ю.В. и др. Изучение влияния модификации стеклянных микросфер на свойства синтактных пен на основе олигометилсилоксана // Пластические массы -2015 -№ 5-6, С. 36-39.
6. Chukhlanov V.Yu., Selivanov O.G., Chukhlanova N.V. A Sealing composition with high dielectric characteristics and increased optical transparency on basis of epoxy diane resin modified with phenyl ethoxysilane // Polym. Sci.. Ser. D. - 2016 -V.9(3), P. 281-285.
7. Макарова М.А., Терешатов В.В., Стрельников В.Н. Сегментированные полиэфируретаны на основе смесей олигоэфирдиизоцианатов и смешанного отвердителя // Хим. технол. -2011 -№12(7), С. 411-412.

Исследования проводились с использованием оборудования межрегионального многопрофильного и междисциплинарного центра коллективного пользования перспективных и конкурентоспособных технологий по направлениям развития и применения в промышленности/машиностроении отечественных достижений в области нанотехнологий (соглашение № 075-15-2021-692 от 5 августа 2021 года). Работа выполнена в рамках государственного задания в сфере научной деятельности Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема FZUN-2020-0015, гос. задание ВлГУ).

Олигоэфирные циклогексил(мет)акрилатные связующие

*И. М. Кулиева, Р. В. Алиева, М. Д. Ибрагимова, Ш. Р. Багирова
(alreyhan@yahoo.com)*

*Институт нефтехимических процессов имени академика
Ю. Г. Мамедалиева Министерства науки и образования
Азербайджана*

Олигоэфирные циклогексил(мет)акрилатные составы (ОЭС) получены путем реакции этерификации с применением различных каталитических систем - H_2SO_4 , сульфокатионитов типа КУ-2, КУ-2-8, КУ-23, полимерной толуолсульфокислоты, нафталин-1,5-дисульфата, также в присутствии новых сульфокатионитов, синтезированных на основе привитых сополиолефинов.

Применением ОЭС в качестве связующих были приготовлены полимер-полимерные (ППК) и металл-полимерные (МПК) (нано)композиты.

В частности, ППК были приготовлены на основе ОЭС, парафина, полиэтилена низкой плотности (ПЭНП), полиэтилена высокой плотности (ПЭВП), полипропилена (ПП) а также переработанного полиэтилена низкой плотности (ППНП) при различных соотношениях, температуре 130-140°C, в течение 20 минут методом механического перемешивания. Состав полученных ППК идентифицированы методами ИКС, ДТА и СЭМ.

МПК были получены химическим путем - термолизом Cu-, Cr-, Ni -содержащих солей в полимерной матрице (ПЭНП, ПЭВП, ПП, ППНП), а также идентифицированы методами ИКС, ДТА, СЭМ и РФА. Методом СЭМ установлено, что размеры металл/металлоксидных частиц в составе полученного композита не превышает 952 нм. Полученные МПК характеризовались растягивающим напряжением 12,0-80,0 МПа и относительным удлинением 12-293 %.

Таким образом, показана возможность совмещения ОЭС с различными полиолефинами и определена возможность их применения в качестве связующих для получения ультрамелкодисперсных полимерных композитов.

Разработка и исследование клеевого пленочного материала для специальных защитных изделий

*Л. И. Бондаренко (bondarenko.ivanovo@yandex.ru), О. В. Метелева
Ивановский государственный политехнический университет*

При изготовлении современных защитных швейных изделий применяют широкий ассортимент материалов, различных как по составу, структуре, так и по свойствам. Это различные ткани, трикотажные и нетканые полотна, эластичные и неэластичные пленочные материалы, пленки и ткани с пленочным покрытием, прорезиненные материалы, искусственная кожа.

Для соединения деталей преимущественно используется ниточный способ, как наиболее универсальный, особенно при изготовлении одежды и изделий сложных конструкций. Традиционный способ стачивания неэффективен для качественного соединения целого ряда материалов. В процессе изготовления швейных изделий из водонепроницаемых материалов обязательным условием является герметизация швов.

При изготовлении водозащитных изделий из материалов с полимерными покрытиями в настоящее время широко используют вспомогательные герметизирующие ленты для проклеивания швов за счет расплавления их клеевого слоя потоком горячего воздуха при температурах 180-600°C на специальных машинах [1, 2].

В настоящее время все более широкое распространение в различных областях находят многослойные и однослойные пленочные материалы, обладающие постоянной остаточной липкостью.

Разработка новых отечественных технологий герметизации водозащитных швейных изделий, обладающих меньшими материало-, энерго- и трудоемкостью, относительно зарубежных аналогов является важной и актуальной задачей.

Наиболее перспективной для совершенствования процесса защиты ниточных соединений является разработка способов локальной герметизирующей обработки ниточных швов защитных швейных изделий, основанной на применении специальных герметизирующих пленочных материалов.

Целью настоящего исследования являлось разработка композиционного пленочного самоклеящегося материала готового к применению для герметизации соединений защитных текстильных изделий.

В качестве перспективных пленкообразующих при создании нового материала были выбраны водные дисперсии акриловых полимеров. Используя при синтезе акрилатных латексов те или иные мономеры, можно в широком диапазоне менять технологические свойства пленок, такие как твердость, жесткость, эластичность, клейкость.

Максимально удовлетворять технологическим и экономическим требованиям производства изделий из водонепроницаемых материалов может герметик в виде протяженной ленты фиксированной ширины, обладающий адгезионной способностью к широкому спектру субстратов, без необходимости теплового или химического активирования. Адгезионная способность без дополнительного активирования может быть обеспечена постоянной остаточной липкостью герметизирующего материала

С учетом выявленных особенностей по влиянию химического состава и соотношения сомономеров акрилатных латексов на свойства сформированных пленочных покрытий, осуществлен выбор основных пленкообразующих для использования в рецептурах клеевых и неклеевых композиций при создании технологического процесса получения самоклеющегося пленочного материала. Изучено влияние химического состава и соотношения сомономеров на пленкообразующую способность, а также технологические и физико-механические свойства пленок на основе акрилатных латексов.

Получены и исследованы образцы клеевого и неклеевого слоев самоклеющегося пленочного материала, предназначенные к использованию защитных швейных изделий. Показано, что независимо от вида материала (ткани с пленочным покрытием, прорезиненные и иные материалы), шероховатости его поверхности и наличия отделки, образуются прочные клеевые соединения.

Литература

1. Демидов С. Сварка как шаг в будущее // Швейная промышленность – 2006 – № 1, С. 11-12.
2. Кумпан Е.В., Хамматова В.В. Анализ современных технологий изготовления водозащитных изделий // Вестн. Казанск. технол. ун-та – 2013 – Т.16 (15), С. 56-59.

Исследование климатической стойкости тиоколовых и силоксановых герметиков

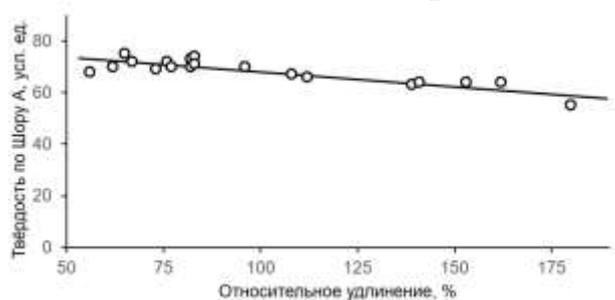
*В. О. Старцев (vostartsev@viam.ru),
Е. О. Валевин, М. Р. Павлов, А. А. Скурта
НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ*

Представлены экспериментальные результаты длительных натуральных климатических испытаний авиационных полисульфидных и полисилоксановых герметизирующих материалов марок ВИТЭФ-1Б, ВГМ-Л, ВИКСИНТ У-20-99 и ВГФ-2М [1-4]. Испытания проведены в открытых условиях влажного тропического климата г. Ваньнин (о. Хайнань, КНР) и умеренно тёплом климате Геленджика. Для анализа причин снижения эластичности и прочности использованы результаты аналогичных испытаний в условиях Москвы, Флориды, Аризоны, Вьетнама. В исходном состоянии и после 1 и 3 лет натурной экспозиции в перечисленных материалах измеряли условную прочность при растяжении σ_t , относительное удлинение при разрыве ε_t по ГОСТ 21751 и твёрдость по Шору А H по ГОСТ 263. Для этого использовали по 5 параллельных образцов и определяли среднее значение показателей, коэффициенты вариации которых не превышали 12%.

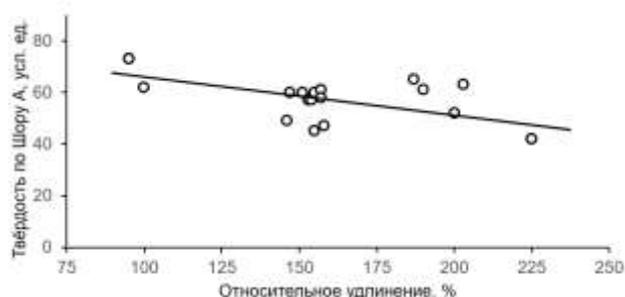
При анализе полученных результатов было предположено, что на изменение свойств герметиков в открытых климатических условиях в меньшей степени влияют такие факторы, как температура, относительная влажность воздуха и количество выпавших осадков по сравнению с дозой солнечной радиации Q за изученное время воздействия. Ультрафиолетовая компонента солнечной радиации активирует процессы сшивки и деструкции сетчатых полимеров. При этом уменьшение эластичности эластомеров коррелирует с увеличением их твёрдости, что показано на примере ВИТЭФ-1Б и ВИКСИНТ У-20-99 на рисунке.

Было показано, что полисульфидные и полисилоксановые герметики авиационного назначения проявляют хорошую стойкость к климатическим воздействиям. Трёхлетнее пребывание этих материалов в натуральных условиях 8 климатических зон уменьшает прочность и эластичность этих материалов из-за сочетания процессов образования поперечных связей и деструкции макромолекул, инициируемых солнечным излучением. При правильном выборе химического состава

ва, наполнителей и стабилизаторов можно обеспечить сохранение многолетней стабильной эластичности герметиков.



а)



б)

Рисунок - корреляция между относительным удлинением при разрыве и твёрдостью по Шору А герметиков ВИТЭФ-1Б (а) и ВИКСИНТ У-20-99 (б), изменяющихся при экспонировании в 8 климатических зонах в течение 1-3 лет

Литература

1. Елисеев О.А., Краснов Л.Л., Зайцева Е.И., Савенкова А.В. Разработка и модифицирование эластомерных материалов для применения во всеклиматических условиях // *Авиац. матер. и технол.* 2012. № S. С. 309–314.
2. Герасимов Д.М., Илюхина М.А., Глазов П.А. Низкомолекулярные кремнийорганические каучуки в составе герметизирующих композиций (обзор) // *Тр. ВИАМ: электрон.-науч.-технич. журн.* 2020. № 8. С. 35–45.
3. Краснов Л. Л., Елисеев О. А., Кирина З. В., Венедиктова М. А., Роговицкий В. А. Исследование и модификация термостойкого герметизирующего состава и разработка технологии изготовления ленточного герметика на его основе // *Тр. ВИАМ: электрон.-науч.-технич. журн.* 2017. № 4. С. 70–80.
4. Смирнов Д.Н., Зайцева Е.И., Елисеев О.А. Маслобензостойкий герметик со специальными свойствами на основе полисульфидного олигомера // *Тр. ВИАМ: электрон.-науч.-технич. журн.* 2014. № 11. Ст. 07.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и ННФИ в рамках научного проекта № 20-53-56009.

Оценка качества клея клеевого соединения

А. А. Варламов (office@mgrp-mg.ru), Н. В. Конейкин
Магнитогорскгражданпроект

Анализ нормативной документации по клеевым соединениям привел к выводу, что применяемые испытания клеевых соединений не выявляют всех характеристик клея. Поэтому проводят специфические испытания соединений отдельных узлов конструкций, например определение прочности соединений на разрыв и срез [1,2]. Как известно, механика разрушения материалов [3-5] обусловлена тремя видами образования трещин – при разрыве, при сдвиге и кручении. Из этого следует, что имея результаты испытания клеевого соединения по трем видам трещин можно провести оценку прочности любого клеевого соединения.

Для сравнения прочностных показателей клеевых материалов обычно используют стандартные образцы, относительно которых оценивают качество продукции. Проведение испытаний клеевых соединений проводится на стальных образцах, т.к. при этом разрушение клеевого соединения будет происходить или когезионно по клею, или адгезионно между клеем и сталью [6].

Исходя из изложенного выбраны базовые образцы для испытания клея следующего вида: образец имеет оголовок размером 40x40x40 мм и стальной удлинитель того же сечения длиной 190 мм. При склеивании общая длина испытываемой конструкции составляет 420 мм. Чертеж испытываемой конструкции приведен на рисунке.

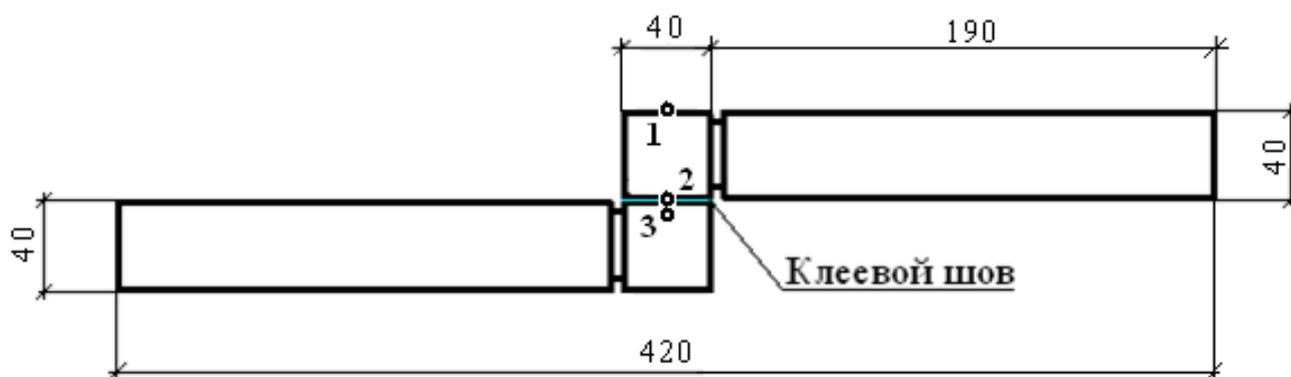


Рисунок - Базовый образец для испытания:

- 1 - точка приложения силы при испытании на рост трещины при отрыве; 2 - то же при кручении; 3 - то же при срезе

Одну и ту же конструкцию испытывали на трещиностойкость с разрушением по трещине отрыва, среза и кручения. Нагружение конструкции проводили по жесткой схеме ступенчато на винтовом прессе с компенсирующим динамометром. В результате получали диаграммы, которые усредняли по каждому виду испытаний и обрабатывали по методикам теорий разрушения и деградации [5].

Испытывали три вида клея, широко представленных в продаже - ЭДП, клей универсальный и БФ-2. За базовый определили эпоксидный клей ЭДП. Усилие разрушения для клея ЭДП составили на разрыв 0,65 кН (0,7), на срез 3,8 кН (0,58), на кручение 2,2 кН (1,2). Для универсального клея - 0,03 кН (0,37), 0,06 кН (0,98) и 0,04 кН (0,11), соответственно. Для клея БФ - 0,1 кН (0,08), 0,02 кН (0,06) и 0,11 кН (0,24), соответственно. В скобках показаны деформации, соответствующие наибольшим усилиям, в мм.

Дополнительно испытания клея ЭДП моделировали методом конечного элемента с построением диаграмм деформирования [7] при четырех разных толщинах клеевого соединения. Характеристики клея определяли по результатам испытания на сжатие образца клея размером 22x22x100 мм.

Литература

1. Аронович Д. А. Новые действующие стандарты, касающиеся клеевой тематики. Краткий обзор // Клеи, герметики, технологии -2021 -№11, С. 33-41.
2. Вернигорова В. Н., Саденко В. Н. Клей и склеивание: монография – Пенза: ПГУАС. 2014. -120 с.
3. Модели поведения бетона. Общая теория деградации: монография / А. А. Варламов, В. И. Римшин. - М.: ИНФРА-М, 2022. Сер. Научная мысль (2-е изд.) – 436 с.
4. Варламов А. А., Теличенко В. И., Римшин В. И. Модели материалов по теории деградации // Изв. ВУЗов. Технология текстильной промышленности - 2019 - № 4 (382), С. 59-65.
5. Varlamov A. A., Rimshin V. I., Tverskoi S. Y. The General theory of degradation. IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. and Eng. -2018 -V. 463(2018). Part 1, P.1-6. Doi:10.1088/1757-899X/463/2/022028/
6. Баурова Н. И. Подготовка поверхностей металла под склеивание // Крепеж, клеи, инструмент – 2008 -№2(24), с.39-42.
7. Севодина И. В., Федоров А. Ю. Совершенствование методов определения прочности клеевых соединений на основе численного моделирования // Вестн. Пермского науч. центра -2014 -№2, С.4-12.

РЕКЛАМНЫЕ МАТЕРИАЛЫ СПОНСОРОВ КОНФЕРЕНЦИИ

ЛИКК

Промышленные самоклеящиеся ленты



ISO 9001:2015

АО «ЛИКК»

Россия, 398024, г. Липецк, ул. Доватора, 14
тел. +7 (4742) 42-54-17
www.likk.ru

Наша компания с 1996 года выпускает самоклеящиеся материалы. В настоящее время ассортимент нашей продукции включает самоклеящиеся ленты различных видов, промышленную маркировку и этикетку. Мы поставляем продукцию во все регионы России и ближнего зарубежья, делая ставку на внимательное отношение к запросам потребителей, стабильное качество и оптимальные цены.

Тестирование и изготовление образцов самоклеящихся материалов:

Мы являемся единственной в РФ компанией, имеющей федеральную аккредитацию на тестирование самоклеящихся материалов на основные мировые стандарты FINAT, AFERA, ASTM, PSTC.

- Пиллинговая адгезия (90 и 180 градусов),
- Сдвиговая адгезия,
- Липкость (шарик и петля),
- Усилие отслаивания,
- Твердость по Шору,
- Усилие на разрыв.

Производство и конвертинг самоклеящихся материалов:

- Фольга алюминиевая самоклеящаяся
- DuctTape (TPE, армированные полиолефиновые ленты)
- Двухсторонние ленты
- Клеепереносящая лента
- Бумажные ленты
- Полимерные ленты
- Специальные ленты
- Производство деталей из самоклеящихся материалов, порезка, вырубка, высечка, намотка роллов по формату
- Вспененные материалы самоклеящиеся, теплоизоляционные (поролон, вспененный полиэтилен, каучук, резина)

Система менеджмента качества сертифицирована на соответствие стандартам
ГОСТ Р ИСО 9001-2015 (ISO 9001:2015), IATF 16949:2016

Science

НОМА SCIENCE –
МЕСТО РЕАЛИЗАЦИИ
ИДЕЙ

40 завершенных исследовательских работ за 2022 год

30 промышленных партнеров

20 областей применения

+7 (495) 781 66 83
zakaz@homa.ru

телефон технической поддержки
8 800 700 66 83 доб. 4
звонок по России бесплатный

www.homa.ru



Изделия из кремнийорганических
резиновых смесей

ООО «ЭЛИЗ»

Производство и реализация силиконовых электро-изоляционных трубок марок ТКР, ТКР-М, ТКР-ПМ, ТРТ, ТКСП и ТКСП-ПГ, а также трубок с повышенной масло - (ТЭТС-ПМ™(ТЭТС-ПМПГ)) и огнестойкостью (ТТСП-СВ™ (ТТСП-СВПГ) и ТТС-СВ™), керамообразующих трубок марок ЭТЭК™ и ЭТЭКС™, электропроводных трубок марки ТЭЛС™, электроизоляционные трубки ТЭСК™, длинно-мерных профильных изделий из силикона (в т. ч. для дверей печей сушки древесины), длинномерных изделий из вспененного (пористого) силикона, формовых РТИ.

Разработка РТИ из силикона по чертежам и образцам заказчика.

Производство изделий из фторсиликона.

Адрес: 600009, Россия, г. Владимир,
ул. Электрозаводская 5, этаж 1, офис 1

Телефон: +7(4922)533836

E-mail: support@elizrti.ru; info@elizrti.ru

Сайт: www.elizrti.ru



ECOD-FLEX БЕЗФТАЛАТНЫЕ ПЛАСТИФИКАТОРЫ НА ОСНОВЕ БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ С ШИРОКИМ СПЕКТРОМ ПРИМЕНЕНИЯ.

ООО «НордХимПро» официальный дистрибьютер Ecod Specialties (Wuhan) Co., Ltd. на территории Российской Федерации и Республики Беларусь.

Продукты ECOD-FLEX используются в различных областях, включая водные дисперсии полимеров и клеи, герметики, напольные покрытия, краски, пластизоли ПВХ, 2К полиуретановые системы.

Преимущества ECOD-FLEX:

- 1. Сложные эфиры дибензоата имеют низкую токсичность, не обладают мутагенными свойствами, не канцерогенны и легко разлагаются, допускаются к контакту с пищевыми продуктами.**
- 2. Полимеры изготовленные с использованием дибензоатов обладают отличной стойкостью к экстракции алифатическими растворителями, а так же к УФ-излучению и образованию пятен.**
- 3. В производстве ПВА, клеев на водной основе: продлевает время открытой выдержки, сокращает время схватывания, повышает прочность и уменьшает температуру пленкообразования. Повышает ударопрочность акриловых полимеров и поверхностных покрытий.**
- 4. Используется в 2К полиуретановых системах для уменьшения поверхности отверждения, увеличивает прочность на разрыв и уменьшает набухание под действием растворителей.**

✉: m.morev@nordchempro.ru;

tel: +79203245620;

website: <https://nordchempro.ru/>

ADHESOL™

adhesive solutions

ПРОИЗВОДСТВО ИНДУСТРИАЛЬНЫХ
КЛЕЕВЫХ СОСТАВОВ

ADHESOL - РОССИЙСКИЙ
БРЕНД КОМПАНИИ
ООО "ЭЛАСТОМЕРИК СИСТЕМС"

- РАЗРАБОТКА ПО
ИНДИВИДУАЛЬНОМУ ЗАКАЗУ
- СОБСТВЕННАЯ ЛАБОРАТОРИЯ



УНИВЕРСАЛЬНЫЕ ОТРАСЛЕВЫЕ СОСТАВЫ КОТОРЫЕ НЕ ИМЕЮТ АНАЛОГОВ НА РЫНКЕ

Ассортимент ADHESOL постоянно пополняется новыми композициями, которые мы разрабатываем с учетом потребностей рынка, а также по техническому заданию заказчиков.



- ОДНОКОМПОНЕНТНЫЕ КЛЕИ
- ДВУХКОМПОНЕНТНЫЕ КЛЕИ
- КЛЕИ В ПАКЕТАХ САШЕ
- АНАЭРОБНЫЕ КЛЕИ
- ЦИАНОАКРИЛАТНЫЕ КЛЕИ
- СОСТАВЫ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ ПОВЕРХНОСТИ

+7 (800) 775-08-87

adhesol.ru

info@adhesol.ru

Научное издание

СБОРНИК ТРУДОВ

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

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

Дзержинск

26 -28 сентября 2023 года

Печатается в авторской редакции

Подписано в печать 21.08.2023. Формат 60x84/16.

Усл. печ. л. 17,03. Тираж 200 экз. № заказа 1396.

Издание и печать «**Издательский салон**» ИП Гладкова О.В.
603022, Нижний Новгород, Окский съезд, 2, оф. 39
тел: +7-915-945-45-11; (831) 439-45-11