

Разработка полимерных связующих с регулируемыми свойствами на основе хлорсульфированного полиэтилена и эпоксидного олигомера

Development of polymer binders with an adjustable properties based on chlorosulfated polyethylene and an epoxy oligomer

Н.К. КАЛИНИНА, И.Ю. ГОРБУНОВА, Н.В. КОСТРОМИНА,

Н.Г. ДАВИДЬЯНЦ, Е.А. ГОРИШНИЙ, В.Н. ИВАШКИНА

N.K. KALININA, I.YU. GORBUNOVA, N.V. KOSTROMINA,

N.G. DAVIDYANTS, E.A. GORISHNY, V.N. IVASHKINA

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

kalininaNK@yandex.ru

В работе изучены способы и методы регулирования механических свойств полимерных связующих на основе смеси хлорсульфированного полиэтилена и эпоксидного олигомера. Изучено влияние соотношения компонентов в смеси и отвердителей на адгезионные свойства получаемых из раствора пленок к металлическим поверхностям.

Ключевые слова: хлорсульфированный полиэтилен, эпоксидные олигомеры, отвердители, физико-механические свойства, адгезия

The paper examines methods and techniques for regulating the mechanical properties of polymer binders based on a mixture of chlorosulfonated polyethylene and epoxy oligomer. The effect of the ratio of components in the mixture and hardeners on the adhesive properties of films obtained from the solution to metal surfaces has been studied.

Keywords: chlorosulfated polyethylene, epoxy oligomers, hardeners, physical and mechanical properties, adhesion

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-05-9-11

Получение материалов на основе смесей высокомолекулярных соединений является актуальной задачей. Полимеры и олигомеры модифицируют различными химическими соединениями, создают на их основе композитные материалы, что в конечном счете придает им улучшенные эксплуатационные свойства без проведения теоретически и технико-экономически сложных процессов разработки новых соединений с требуемыми для конечного продукта свойствами.

Процесс и результаты совмещения компонентов в смеси зависят от характеристик каждого компонента и выбранного метода совмещения. Регулирование структуры непосредственно связано с изменениями свойств материала и позволяет широко варьировать их, дополнительно внося гибкость в процесс направленного изменения физико-механических показателей.

Хлорсульфированный полиэтилен (ХСПЭ) обладает атмосферостойкостью, низкой газопроницаемостью, эластичностью, но низкой адгезией к металлическим поверхностям. Совмещение его в композиции с эпоксидным олигомером должно привести к получению эластичного связующего и покрытия с высокой адгезией к различным поверхностям. Особенностью такого рода совмещения является то, что оба соединения способны образовывать трехмерные сшитые структуры и химически реагировать между собой, что позволяет расширить спектр способов их совмещения и регулирования структуры получаемых пленок [1].

Эпоксидный олигомер образует жесткие покрытия, в связи с чем его применение в конструкциях, подвергающихся большим деформациям, ограничено. Покрытия на основе ХСПЭ обладают низкой прочностью и низкой адгезией к металлическим поверхностям [2]. Совмещение ХСПЭ с эпоксидным олигомером должно в идеале устранить недостатки каждого из материалов и привести к получению прочного, твердого и эластичного покрытия [3]. В материалах, полученных путем введения в ХСПЭ эпоксидной смолы ЭД-20, наблюдается повышение прочностных характе-

ристик, водостойкости, адгезии к различным поверхностям по сравнению с немодифицированным ХСПЭ [4].

Целью данной работы было изучение совместимости и характера взаимодействия между компонентами смеси ХСПЭ с ЭД-20, а также стабильности свойств получаемых пленок во времени.

В работе использовали лак ХП 743 (ГОСТ 52165–2003), представляющий собой 20%-ный раствор хлорсульфированного полиэтилена на основе полиэтилена низкой плотности (отечественная марка ХСПЭ-Л) в смеси ксилол – толуол (в соотношении 3:1), стабилизированный эпоксидной смолой ЭД-5. В работе использовали эпоксидную смолу ЭД-20 (ГОСТ 56211–2014). В качестве отвердителей для эпоксидной смолы ЭД-20 были выбраны отвердители холодного действия на основе аминов различного строения: полиэтиленполиамин (ПЭПА), МуЕроху 320 – отвердитель на основе модифицированного амина (ТУ 2413-007-17411121-98), МуЕроху 23 (или D.E.H. 23, Olin Corporation, США) – отвердитель на основе модифицированных алифатических полиаминов. Следует отметить, что отвердители аминного типа широко используются при получении сшитых структур в хлорсульфированном полиэтилене. Отвердитель МуЕроху 320 (МуЕ320) работает при пониженной температуре (от 15°C) и в условиях повышенной влажности, отвердитель МуЕроху 23 (МуЕ23) обеспечивает эпоксидным системам эластичность, устойчивость к УФ-излучению и твердость. Оба эти отвердителя могут использоваться в качестве альтернативы таким отвердителям, как триэтилентетрамин (ТЭТА) и ПЭПА.

Для определения равновесной степени набухания высокомолекулярных соединений использовали прибор Б.А. Догадкина. Определение прочностных показателей полимерных образцов проводили в соответствии с ГОСТ 11262–2017 на образцах типа 2 при скорости перемещения зажима 10 мм/мин.

Адгезию покрытий к изученным материалам определяли методом решетчатых надрезов (ГОСТ 31149–2014). Толщина нане-

сенного покрытия составила 230 мкм. Влияние УФ-излучения на полученные пленки оценивали, используя испытательную камеру ATLAS Suntest CPS+.

Определяли наиболее приемлемые значения концентраций компонентов в смеси, основными из которых являлись хлорсульфированный полиэтилен и эпоксидная диановая смола ЭД-20. Композиции получали из раствора ХСПЭ в толуол-ксилольной смеси с последующим добавлением ЭД-20 и отвердителей (ПЭПА, МуЕроху 320, МуЕроху 23) в количестве, необходимом для отверждения эпоксидной смолы (указано производителем). С каждым из отвердителей методом полива из раствора были изготовлены пленки толщиной 1 мм. Отверждение проводили при комнатной температуре в течение трех суток. Были получены композиции со следующими концентрациями (по массе) основных компонентов: 10:1; 10:2; 10:3; 10:5; 10:7 и 10:10. При этом практически сразу удалось определить, что наиболее технологичными соотношениями ХСПЭ и ЭД-20 являются соотношения с большим содержанием ЭД-20, а именно 10:5; 10:7 и 10:10, поскольку пленки с меньшим содержанием эпоксидного олигомера характеризовались большей хрупкостью и были практически непригодны для дальнейших испытаний.

Для оценки глубины отверждения пленок проводили определение коэффициента набухания на приборе Догадкина [5]. В качестве агента набухания был выбран толуол. Известно, что для ХСПЭ и ЭД-20 толуол является хорошим растворителем, поэтому по характеру его воздействия на материал и его набуханию и/или растворению можно судить об образовании химических связей и трехмерных структур в полученных пленках [6]. Зависимость равновесной степени набухания от марки отвердителя и соотношения компонентов, характерных для неё, представлены на рис. 1.

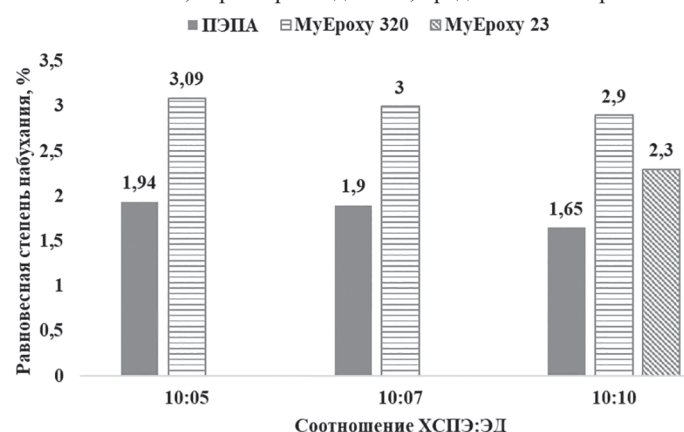


Рис. 1. Зависимость равновесной степени набухания от марки отвердителя и соответствующего ей соотношения компонентов в смеси.

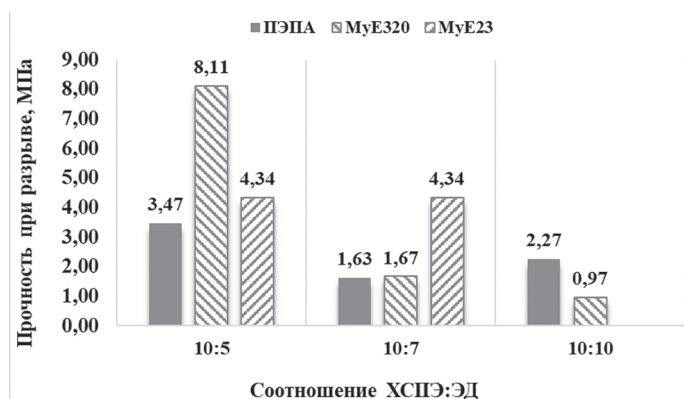


Рис. 2. Прочность при разрыве полученных образцов.

Видно, что наиболее плотная сетчатая структура образуется при использовании отвердителя ПЭПА, который способен вступать во взаимодействие как с ЭД-20, так и с ХСПЭ. Образцы, содержащие отвердитель МуЕроху 23, растворяются в толуоле при соотношениях ХСПЭ и ЭД-20 10:5 и 10:7, т.е. не происходит образования шитых структур, а при соотношении 10:10 образцы получаются слишком хрупкими и практически непригодными для прочностных испытаний. Можно предположить, что данный отвердитель не вступает во взаимодействие с ХСПЭ, и для образования сетча-

той структуры в материале необходимо значительное содержание ЭД-20.

На рис. 2 и 3 представлены физико-механические свойства этих пленок (прочность и относительное удлинение при разрыве).

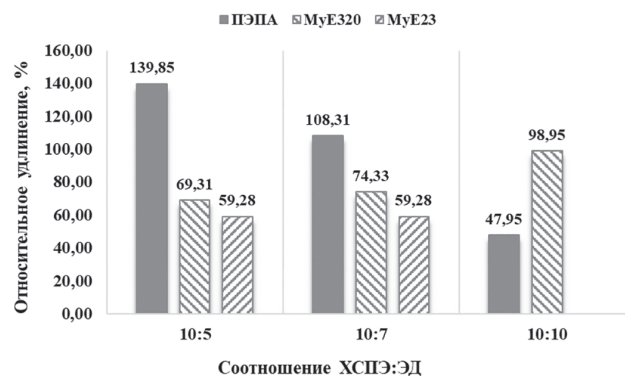


Рис. 3. Относительное удлинение при разрыве полученных образцов.

Как видно из рис. 2 и 3, образец с отвердителем МуЕроху 23 показал себя наиболее стабильным с точки зрения зависимостей изменения свойств от концентрации эпоксидного олигомера. Отвердитель МуЕроху 320 в образцах с соотношением компонентов 10:5 обладает самым высоким значением прочности при разрыве. Образцы, отвержденные ПЭПА, имели наилучший показатель относительного удлинения (кроме образцов с соотношением компонентов 10:10).

Адгезию получаемых образцов с выбранными отвердителями определяли методом решетчатых надрезов (ГОСТ 31149-2014), нанося смесь слоем толщиной 230 мкм на стальную пластину. Подобным методом были присуждены оценки покрытиям (таблица 1) по шестибальной шкале.

Таблица 1. Оценка адгезии пленок к стальной пластинке.

Отвердитель	Балл (6-бальная)
ПЭПА	0
МуЕроху 320	0
МуЕроху 23	1

Таблица 2. Физико-механические свойства образцов пленок до и после выдержки в УФ-камере.

Отвердитель	Прочность при разрыве, МПа		Относительное удлинение при разрыве, %	
	до УФ-камеры	после УФ-камеры	до УФ-камеры	после УФ-камеры
ПЭПА	2,2 ± 0,1	5,5 ± 0,3	171,5 ± 8,5	160,6 ± 8,0
МуЕроху 320	1,0 ± 0,05	8,3 ± 0,4	103,9 ± 5,2	150,5 ± 7,5
МуЕроху 23	4,4 ± 0,2	6,6 ± 0,3	47,6 ± 2,4	93,1 ± 4,6

Показано, что покрытия с использованными отвердителями МуЕроху 320 и МуЕроху 23 обладали хорошей адгезией к поверхностям, в том числе и к фольге со стеклотканью. Подобные значения адгезии наблюдались с фольгой и у раствора хлорсульфированного полиэтилена, нанесенного на изучаемые поверхности слоем более 2 мм.

Как известно, в ряде случаев поглощение энергии в УФ-диапазоне спектра материалом приводит к его деструкции, но, помимо прочего, высокочастотное УФ-излучение способно фотоиницировать реакции полимеризации в материале, что используется для модификации свойств получаемых полимеров. Хлорсульфированный полиэтилен имеет в своей структуре хотя и малоактивные, но подвижные атомы хлора, обособленные от сульфохлоридных групп, возможно, способные к активации при воздействии высокоэнергетического излучения. УФ-излучение инициирует цепную реакцию присоединения молекул за счет ненасыщенных связей [7, 8].

О модифицирующих свойствах воздействия УФ-излучения судили по образцам в виде лопаток, вырезанных из полученных методом полива пленок с подобранными отвердителями и с соотношением компонентов 10:7, предварительно выдержанных в течение 4 часов при температуре 60°C и мощности излучения 650 Вт, а затем испытанных на разрывной машине Р-5М (изготовитель ПО «Точприбор», г. Иваново) по ГОСТ 11262-2017. Данные приведены для образцов до и после воздействия УФ-излучения в таблице 2.

Как видно из приведенных данных, пленки, выдержанные в УФ-камере, обладают большим значением прочности и относительного удлинения при разрыве, чем пленки, не подвергнутые облучению, за исключением образца с отвердителем ПЭПА. По-видимому, облучение вызывает дополнительные химические реакции, происходящие в ХСПЭ, что приводит к повышению физико-механических показателей пленок.

Выводы

В работе оценено модифицирующее воздействие отвердителей эпоксидных олигомеров на хлорсульфированный полиэтилен в различных комбинациях и определено влияние технологии изготовления смеси на физико-механические свойства получаемых образцов.

Показано, что применение отвердителей ПЭПА, МуЕроху 320 и МуЕроху 23 позволяет получать покрытия на основе смеси ХСПЭ и ЭД-20 с высокими физико-механическими характеристиками. Рекомендовано оптимальное для каждого из них соотношение компонентов.

Изучено влияние воздействия высокоэнергетического излучения на изменение физико-механических свойств разработанных композиций, при этом установлено возрастание этих показателей от 1,5 до 5 раз.

Литература

1. Гумаров А.Х., Гарипов Р.М., Стоянов О.В. Модификация покрытий на основе хлорсульфированного полиэтилена эпоксидными олигомерами // Вестник Казанского технологического университета. 2011. №14. С. 138–140. EDN: OGJQJP.
2. Seleznev A.A., Stepanov G.V., Safronov S.A., Aleynikova T.P., Navrotskiy V. A. Chlorosulfonated Polyethylene: Structural Features and Physicochemical Properties // Polymer Science, Series A. 2024. Vol. 66. PP. 306–314. DOI: 10.1134/S0965545X24600935.
3. Шаталова Е.А., Калинина Н.К. Хлорсульфированный полиэтилен как основа смесей для резин // Успехи в химии и химической технологии. 2020. Т. 34, №7. С. 120–122. EDN: EXGSDD.
4. Гумаров А.Х., Темникова Н.Е., Русанова С.Н., Стоянов О.В., Софьина С.Ю., Строганов В.Ф., Мухаметова А.М., Гарипов Р.М. Материалы на основе хлорсульфированного полиэтилена (обзор) // Вестник Казанского технологического университета. 2014. №3. С. 117–123. EDN: RXMFWP.
5. Баранова В.И., Бирик Е.Е., Кожевникова Н.М., Лавров И.С., Малов В.А. Практикум по коллоидной химии: Учеб. пособие для хим. технол. спец. вузов. М.: Высшая школа. 1983. С. 201–202.
6. Бабина К.С., Свиридова Е.С., Сакина А.И., Калинина Н.К., Писарев Р.П. Разработка наполненных полимерно-битумных композиций для кровельных покрытий // Успехи в химии и химической технологии. 2017. Т. 31, №11. С. 23–25. EDN: ZTXFZR.
7. Bai X.-F., He X.-L., Zhang J., Zhu X., Zhang H.-Y., Liu B.-P. Structure and properties of chlorosulfonated polyethylene // Journal of East China University of Science and Technology. 2013. V. 38, N4. P. 448–452.
8. Джалилов А.Т., Нуркулов Ф.Н., Бекназаров Х.С. Синтез хлорсульфированного полиэтилена и исследование его свойств. [Электронный ресурс] // Universum: химия и биология: электрон. научн. журн. 2014. N1(2). 8 с. URL: <https://7universum.com/ru> (дата обращения: 15.02.2025).