

Литература

- ### Литература
1. Догадкин Б.А., Донцов А.А. Шершнёв В.А. Химия эластомеров - М.: Химия, 1981.с.373
 2. Выпускная квалификационная работа Московский технологический университет МИРЭА, магистерская диссертация Корнеевой С.Ю, на тему "Оценка эластических свойств шитого полиэтилена"
 3. Квалификационная работа на степень бакалавра по направлению 150100.62 "Материаловедение и технология полимерных материалов" Корнеевой С.Ю. на тему ХАРАКТЕРИСТИКА СТРУКТУРЫ ПОЛИЭТИЛЕНА ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ТЕРМОСТОЙКИХ ТРУБ.

УДК 6661.715.3

Полимерные материалы на основе ненасыщенного поликетона - нового типа реакционноспособных олигомеров

О.И. СИДОРОВ¹, Н.Е. ЕВСЕЕВ¹, К.А. ДУБКОВ², С.В. СЕМИКОЛЕНОВ², Д.В. ПЛЕШАКОВ³

¹ ФГУП "ФШТ "Союз". Московская область. г. Дзержинский. Россия

² Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск, Россия

³ РХТУ им. Д.И. Менделеева, г. Москва, Россия
soyuz@fcdt.ru

Синтезирован ненасыщенный поликетон и изучены его свойства. Установлено, что ненасыщенный поликетон отверждается динитрилоксидом и хиноловым эфиром ЭХ-1, обладает ограниченной совместимостью с трансформаторным маслом и совместим с дибутилфталатом. Полимерные материалы на основе ненасыщенного поликетона, отверждаемого динитрилоксидом, характеризуются повышением деформации при снижении температуры. Создан пластификаторостойкий крепящий состав на основе ненасыщенного поликетона и эпоксидных олигомеров.

Ключевые слова: ненасыщенный поликетон, отверждение, динитрилоксид, хиноловый эфир, совместимость, крепящий состав, пластификатор, стойкость, скрепление.

Polymeric materials based on unsaturated polyketone - a new type of reactive oligomers

The unsaturated polyketone was synthesized and its properties were studied. It was determined that the unsaturated polyketone is cured by dinitrile oxide and quinol ether (EKH-1), has limited compatibility with transformer oil and is compatible with dibutyl phthalate. Polymeric materials based on unsaturated polyketone cured by dinitrile oxide are characterized by increasing deformation with a decrease in temperature. A plasticizer resistant adhesive composition based on unsaturated polyketone and epoxy oligomers was created.

Keywords: unsaturated polyketone, curing, dinitrile oxide, quinol ether, compatibility, adhesive composition, resistance to plasticizer, bonding.

Для современной техники необходимы новые полимерные материалы с комплексом характеристик, отличных от существующих полимеров. Одним из перспективных направлений полимерной химии является синтез нового типа реакционно-способных олигомеров, в том числе ненасыщенных поликетонов (НПК) [1, 2], что позволяет использовать их для разработки различных полимерных материалов.

В связи с этим целью исследований было изучение свойств ненасыщенного поликетона и создание полимерных материалов на его основе с определением их основных характеристик.

Синтез НПК осуществляется разработанным в ИК СО РАН методом, основанном на селективном окислении непредельных каучуков закисью азота [1, 2]. Механизм кетониза-

ции бутадиенового каучука может быть представлен схемой, основанной на 1,3-диполярном циклоприсоединении закиси азота. Каучук в основном содержит внутренние C=C связи в 1,4-звеньях, доля которых составляет 96,5%. Эти связи реагируют с N₂O через интермедиат I (схема 1).

Его разложение в основном протекает без разрыва исходной С=С связи (реакция 1) с образованием кетоновых групп, статистически распределённых по полимерной цепи, и не приводит к уменьшению молекулярной массы. Разложение с разрывом (реакция 2) даёт фрагменты с меньшей молекулярной массой: альдегид R_1-CH_2-CHO и алкларбен $R_2-CH_2-CH\cdot$, который далее перегруппировывается в молекулу с концевой винильной группой $R_2-CH=CH_2$, (реакция 3) [1, 2].

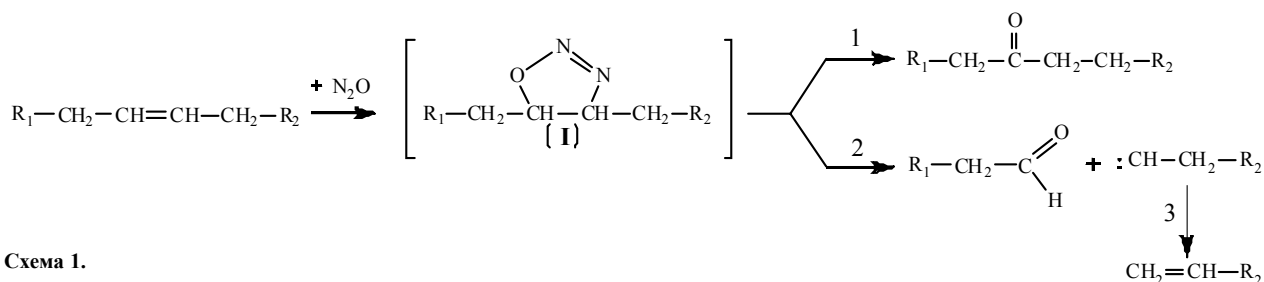
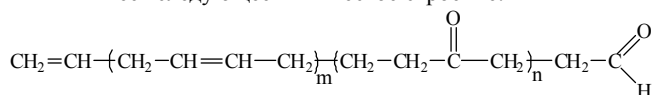


Схема 1.

НПК имеет следующее химическое строение:



Результаты исследований НПК с содержанием кислорода 6% и растворимого в этилацетате, проведённые методами инфракрасной спектроскопии (ИК) [3] и ядерного магнитного резонанса (ЯМР) [4], приведены на рис. 1 и 2.

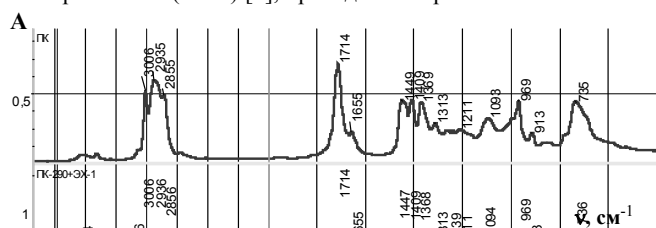


Рис. 1. ИК-спектр НПК.

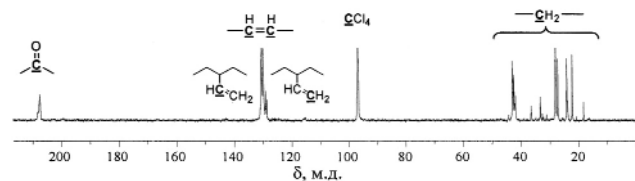


Рис. 2. Обзорный ^{13}C ЯМР спектр НПК (CCl_4 - сигнал растворителя).

В приведённом на рис. 1 ИК-спектре НПК полоса поглощения 1714 см^{-1} соответствует кетонной группе. На рис. 2 приведена расшифровка линий ЯМР-спектра НПК. Приведённые ИК- и ЯМР-спектры НПК взаимодополняют друг друга и подтверждают его химическую структуру.

Молекулярно-массовое распределение НПК, полученное методом гельпроникающей хроматографии [5], дано на рис. 3, из которого следует, что НПК достаточно однороден по составу.

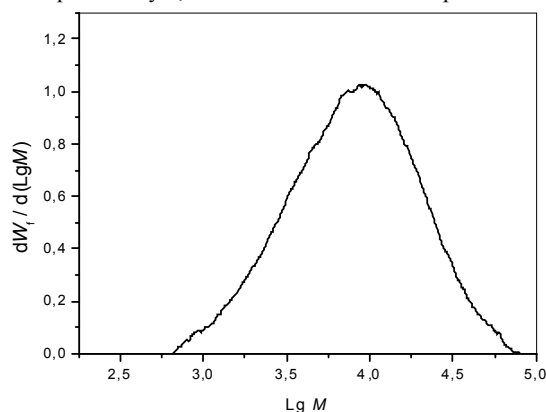


Рис. 3. Кривая молекулярно-массового распределения для НПК ($M_n = 5300$, $M_w/M_n = 2.1$), где M_n – среднечисловая молекулярная масса, M_w – средневесовая молекулярная масса.

Наличие в химической структуре НПК полярных кетонных групп позволяет предположить, что НПК будет совместим с полярными пластификаторами и ограниченно совместим с неполярными пластификаторами.

Методом интерференционной микрометрии [6] изучена совместимость НПК с полярным пластификатором – дибутилфталатом (ДБФ) и неполярным пластификатором – трансформаторным маслом (ТМ) (рис. 4, 5).

Как видно из интерферограмм систем НПК-ДБФ и НПК-ТМ, НПК совместим с дибутилфталатом и ограниченно совместим с трансформаторным маслом. Это показывает возможность использования НПК для создания полимерного материала, устойчивого к воздействию неполярного пластификатора – трансформаторного масла.

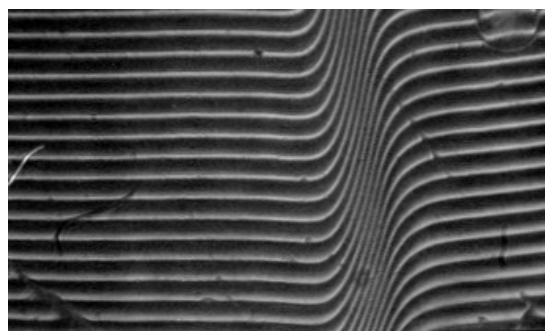


Рис. 4. Интерферограмма системы НПК (слева) – ДБФ (справа). Температура: $21,5^\circ\text{C}$. Время диффузии: 8 мин.

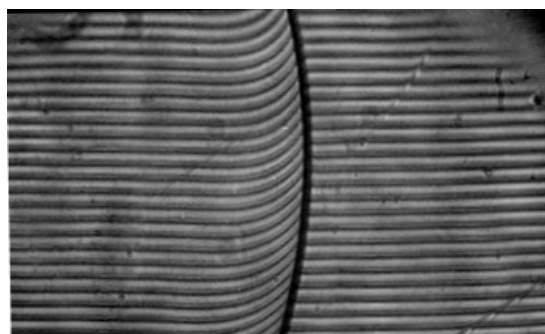


Рис. 5. Интерферограмма системы НПК (слева) – ТМ (справа). Температура: $21,5^\circ\text{C}$. Время диффузии: 22 мин.

Поскольку при создании композиций на основе НПК большое значение для переработки имеют их реологические характеристики, то изучена температурная зависимость вязкости НПК как одной из составляющей композиции:

Температура t , $^\circ\text{C}$	Вязкость поликетона η , Па·с
25	18,774
30	12,870
35	10,984
40	8,718
45	7,000
50	5,708
55	4,719
60	3,886
65	3,326

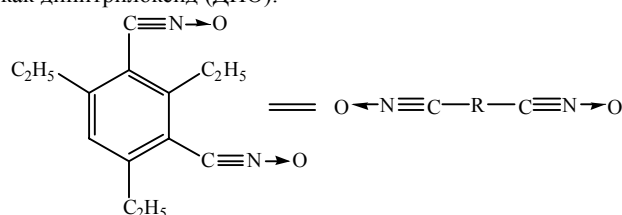
Зависимость вязкости реакционноспособных олигомеров от температуры описывается следующим уравнением [7, 8]:

$$\eta = \eta_\infty \exp(E_\eta/RT), \quad (1)$$

где η – вязкость [Па·с], η_∞ – константа [Па·с], T – температура [K], E_η – эффективная энергия активации вязкого течения [кДж/моль], R – универсальная газовая постоянная [кДж/(моль·K)].

Рассчитанные на основе экспериментальных данных константы процесса вязкого течения НПК имеют следующие значения: $E_\eta = 35,3$ кДж/моль, $\eta_\infty = 1,1 \cdot 10^{-5}$ Па·с. Проведённые исследования свидетельствуют о возможности переработки композиций на основе НПК в исследуемом диапазоне температур ($25\text{--}65^\circ\text{C}$).

Наличие $\text{C}=\text{C}$ -связей в химической структуре НПК позволяет использовать для его вулканизации такие отвердители как динитрилоксид (ДНО):



Отверждение непредельных каучуков динитрилоксидом протекает по механизму 1,3-дициклоприсоединения (схема 2) [8]:

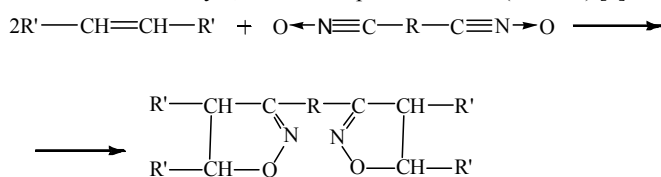


Схема 2.

Исследовано изменение во времени вязкости композиции НПК-ДНО в соотношении 100:1 при температурах 25-35°C (табл.1).

Таблица 1. Зависимость вязкости композиции НПК-ДНО от времени при различных температурах.

Время τ , мин	Вязкость (Па·с) при температуре, °C		
	25	30	35
30	24,640	16,982	14,280
60	27,088	19,278	16,860
90	29,120	21,658	19,596
120	31,248	24,780	22,716
150	34,768	27,062	25,596
180	36,272	29,960	29,291
210	41,200	33,660	31,059
240	-	35,649	34,136
270	-	39,151	-
300	-	41,540	-

Экспериментальные данные, представленные в табл.1, свидетельствуют о том, что динитрилоксид способствует увеличению вязкости композиции во времени при различных температурах.

Зависимость вязкости отверждаемых олигомерных композиций от времени описывается следующим выражением [7, 9]:

$$\eta = \eta_0 \exp^{kt}, \quad (2)$$

где η – вязкость [Па·с], η_0 – начальное значение вязкости [Па·с], k – реокинетическая константа, характеризующая скорость нарастания вязкости [мин⁻¹], τ – время [мин].

Зависимость реокинетической константы от температуры T описывается следующим экспоненциальным выражением [7]:

$$k = k_{\infty} \exp(-E_k/RT), \quad (3)$$

где k_{∞} – константа [мин⁻¹], E_k – эффективная энергия активации процесса отверждения [кДж/моль], R – универсальная газовая постоянная [кДж/(моль·К)].

Совместное решение уравнений (1)–(3) позволяет получить выражение, описывающее зависимость вязкости отверждаемых олигомерных композиций от температуры и времени:

$$\eta = \eta_{\infty} \exp(E_{\eta}/RT) \exp[k_{\infty} \exp(-E_k/RT) \tau]. \quad (4)$$

Рассчитанные на основе представленных в табл.1 экспериментальных данных, константы процессов вязкого течения и отверждения композиции НПК:ДНО имеют следующие значения: $E_{\eta} = 41,3$ кДж/моль, $E_k = 31,8$ кДж/моль, $\eta_{\infty} = 1,295 \cdot 10^{-6}$ Па·с, $k_{\infty} = 1,014 \cdot 10^3$ мин⁻¹.

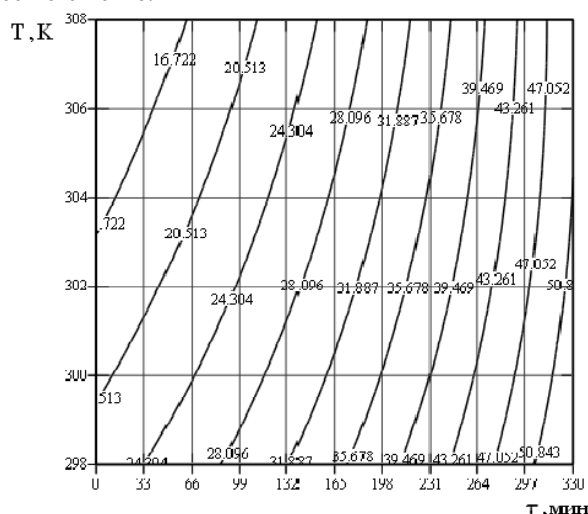
Диаграмма вязкость-температура-время для композиции НПК-ДНО, построенная с использованием констант процессов вязкого течения и отверждения, приведена на рис. 6.

Результаты исследований, приведенные в табл.1 и на рис.6, показывают эффективность использования динитрилоксида для отверждения НПК.

Исследованы характеристики композиций на основе НПК отверждаемого динитрилоксидом

Для уменьшения времени отверждения композиций НПК-ДНО и повышению механических характеристик использовано соотношение данных компонентов, равное 100:12 соответственно.

Также композиция НПК-ДНО была наполнена высокодисперсным материалом – шунгитом (1–10 мкм). В композиции НПК-ДНО-Шунгит соотношение компонентов было 100:12:6 соответственно.

Рис. 6. Диаграмма вязкость - температура - время для композиции НПК-ДНО в соотношении 100:1 (числа у кривых - вязкость, η , Па·с).

Определены механические характеристики композиций на основе НПК отверждаемого динитрилоксидом при различных температурах, набухание в пластификаторах ТМ и ДБФ при 70°C, а также их температура стеклования (табл. 2).

Из данных, представленных в табл.2, следует, что композиции на основе НПК отверждаемого ДНО характеризуются температурой стеклования -66 – -67°C, ограничено набухают в ТМ – 17–18% и имеют прочность при 20°C – 4.1–2.8 кгс/см². Кроме того, для композиций на основе НПК отверждаемого ДНО характерно повышение деформации при разрыве до 77.7–79.1% при снижении температуры испытаний до -50°C. Введение в композицию НПК отверждаемого ДНО шунгита приводит к уменьшению набухания в ДБФ с 227% до 183%.

Таким образом, результаты исследований композиций на основе НПК отверждаемого ДНО (табл.2) показывают возможность использования их для создания морозостойких и стойких к неполярным пластификаторам клеев и герметиков.

Проведены исследования возможности создания крепящего состава (КС) с использованием НПК для решения проблемы скрепления высоконаполненных полимерных композиций (ВПК) [10] с жесткой многослойной подложкой при создании современных технически сложных комплексов.

Одним из наиболее широко применяемых способов скрепления является тканево-клеевой способ скрепления ВПК. По данному способу на тканевую подложку, сдублированную с резиной, наносится КС и вулканизирующая добавка (ВД), которая, как правило, является отвердителем ВПК. В качестве компонентов КС используется жесткий олигомерный каучук, целевые добавки и отвердитель каучука. ВПК представляет собой отвержденное связующее на основе пластифицированного каучука, содержащее различные дисперсные наполнители и функциональные добавки.

При создании КС для скрепления ВПК необходимо учитывать комплекс требований к КС, а именно:

- температура стеклования КС должна быть не выше нижнего температурного диапазона применения ВПК;
- механические характеристики КС должны быть выше соответствующих характеристик ВПК;
- величина прочности скрепления КС с ВПК должна быть на уровне или выше прочности ВПК;

Таблица 2. Характеристики композиций на основе ненасыщенного поликетона, отверждаемого динитрилоксидом.

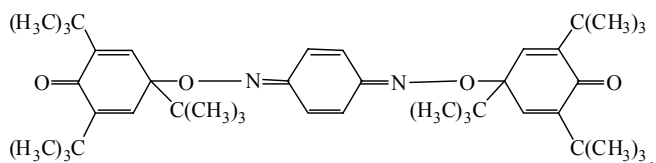
Композиция	Механические характеристики при различных температурах				Пластификатор		Температура стеклования, t _с , °C
	Температура	Прочность при разрыве	Деформация при разрыве	Модуль упругости	ТМ	ДБФ	
	t, °C	σ, кгс/см ²	ε, %	E, кгс/см ²	Набухание в пластификаторе, % при 70°C		
НПК + ДНО = 100:12	+20	4.1	16.6	26.8	17	227	-66
	-50	11.6	77.7	24.6			
НПК+ДНО + Шунгит = 100:12:6	+50	2.8	12.5	23.5	18	183	-67
	+20	2.8	13.1	23.3			
	-50	16.5	79.1	33.1			

- КС должен ограниченно набухать в пластификаторе ВПК, чтобы незначительно уменьшать его содержание в контактирующих с КС слоях ВПК и существенно не изменять их механические характеристики;

- КС должен иметь жизнеспособность, позволяющую применять его для нанесения на резинотканевую подложку выбранным методом.

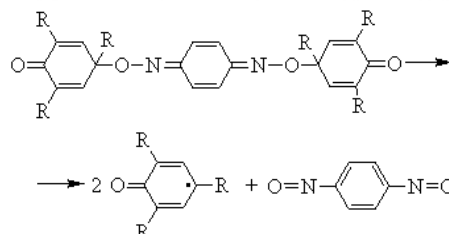
Химическое строение различных каучуков, применяемых для создания КС, должно обеспечивать ограниченную совместимость КС с пластификаторами, используемыми в ВПК [11, 12], поэтому необходимо проведение исследований, направленных на создание новых каучукоподобных соединений, позволяющих создавать пластификаторостойкие КС.

В связи с тем, что НПК ограниченно совместим с ТМ это позволяет применять его для разработки на его основе пластификаторостойкого КС для скрепления ВПК на основе различных связующих, содержащих в своём составе трансформаторное масло и отверждаемых хиноловым эфиром ЭХ-1:



который применяется для отверждения непредельных каучуков [8].

Исследована возможность отверждения НПК хиноловым эфиром ЭХ-1. Вулканизация непредельных каучуков хиноловыми эфирами представляет собой ряд окислительно-восстановительных реакций с участием свободных феноксильных радикалов (схема 3). На первой стадии хиноловый эфир распадается на п-динитробензол (п-ДНБ) и два феноксильных радикала:



п-ДНБ взаимодействует с каучуком по механизму переноса двойной связи с образованием сшитой структуры типа нитронов и двух молекул замещённого фенола по схеме 3.

Определено влияние количества ЭХ-1 (мас. ч.) на 100 мас. ч. НПК на время гелеобразования данной композиции при 130°C (время гелеобразования определяли по моменту потери текучести композиции).

Количество ЭХ-1 (мас. ч.) на 100 мас. ч. НПК	Время гелеобразования τ^* , мин
3	145,43
4	55,4
5	11,35
6	6,7
7	4,3

Из приведённых данных следует, что увеличение количества ЭХ-1 в композиции НПК-ЭХ-1 приводит к уменьшению времени её гелеобразования. Образующийся в результате гелеобразования продукт не растворяется в этилацетате, в то время как НПК растворяется в этилацетате. Это свидетельствует об отверждении НПК.

Для дальнейших исследований выбрано соотношение НПК:ЭХ-1 = 100:5,5 исходя из предполагаемого режима отверждения композиции при 60–70 °C и её жизнеспособности, которая изучена по изменению вязкости во времени при температурах 50, 60 и 70°C (табл.3).

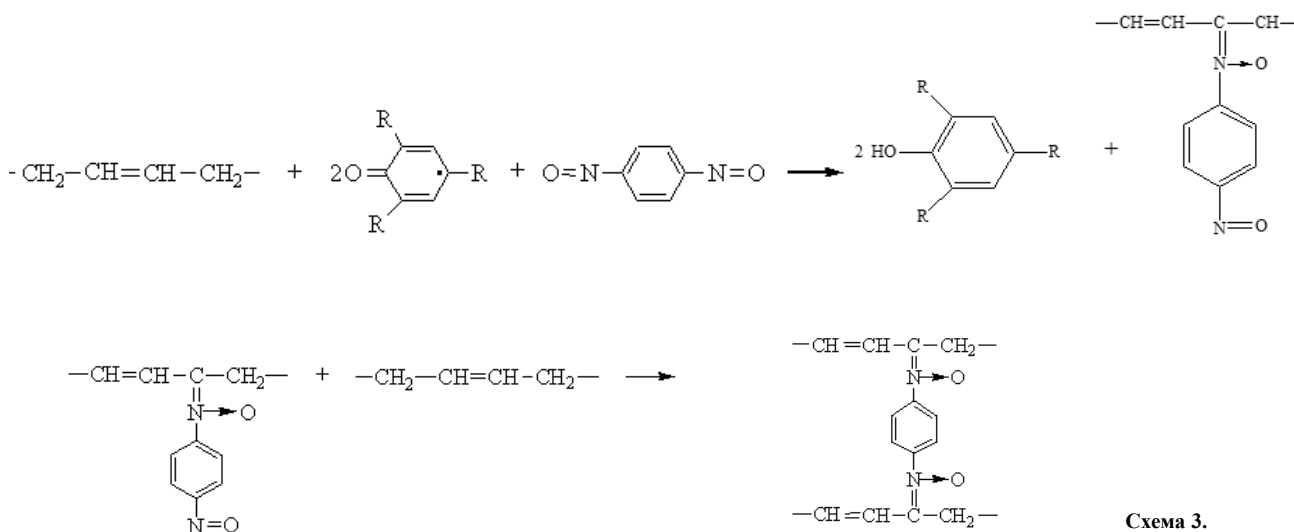


Схема 3.

Таблица 3. Зависимость вязкости композиции НПК-ЭХ-1 в соотношении 100:5,5 от времени и температуры.

Время, мин	Вязкость, Па·с, при температуре, °С		
	50	60	70
30	7,135	4,852	3,780
60	7,115	4,892	4,200
90	7,050	5,028	4,620
120	7,050	5,132	5,409
150	7,235	5,212	6,921
180	7,165	5,388	9,611
210	7,185	5,588	15,631
240	7,400	5,720	30,500
270	-	5,972	-

Анализ представленных в табл.3 результатов исследования показывает, что отверждение НПК хиноловым эфиром ЭХ-1 начинается при температуре ~60°С. Определена зависимость времени гелеобразования композиции

НПК-ЭХ-1 в соотношении 100:5,5 при температурах 100–130°С:

Температура, °С	100	110	120	130
Время гелеобразования, мин	55,2	31,15	20,25	11,45

Зависимость времени гелеобразования олигомерных композиций при их отверждении от температуры описывается следующим выражением [7]:

$$\tau^* = \tau_{\infty} \exp(E_g/RT), \quad (5)$$

где τ^* – время гелеобразования [мин], τ_{∞} – константа [мин], E_g – эффективная энергия активации гелеобразования [кДж/моль], R – универсальная газовая постоянная [кДж/(моль·К)], T – температура [К].

Рассчитанные на основании приведенных данных константы гелеобразования композиции НПК-ЭХ-1 в соотношении 100:5,5 имеют следующие значения: $E_g = 64,3$ кДж/моль, $\tau_{\infty} = 5,391 \cdot 10^{-8}$ мин.

Значение эффективной энергии активации гелеобразования НПК при его отверждении хиноловым эфиром сравнимо с энергией активации отверждения полибутадиена хиноловым эфиром ЭХ-1, которая составляет 79,0 кДж/моль [8].

НПК отвержденный ЭХ-1 имеет следующие характеристики при +20°С:

прочность при разрыве, σ , кгс/см² = 0,9, деформация при разрыве, ϵ , % = 22,1; модуль упругости, E , кгс/см² = 4,6,

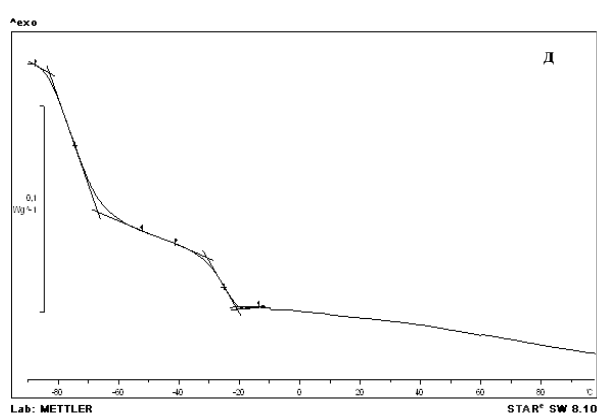
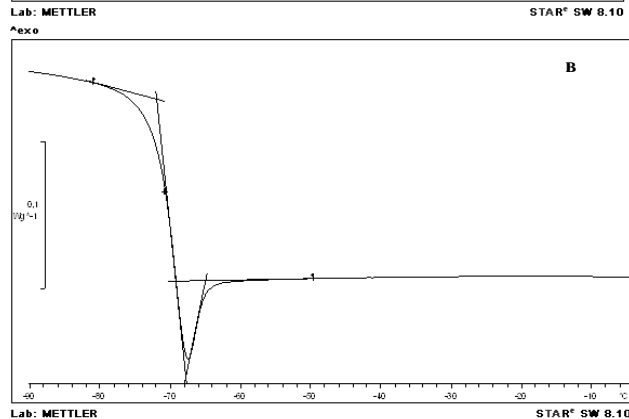
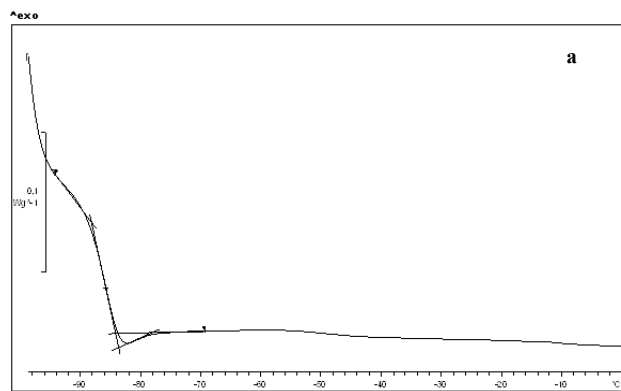
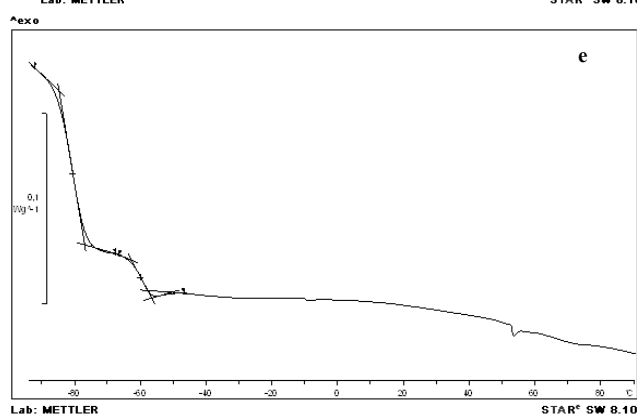
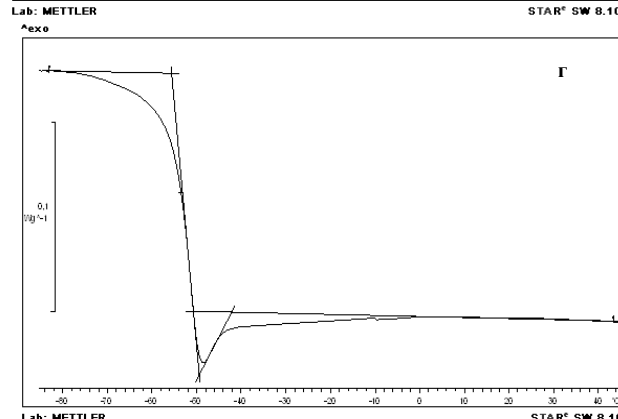
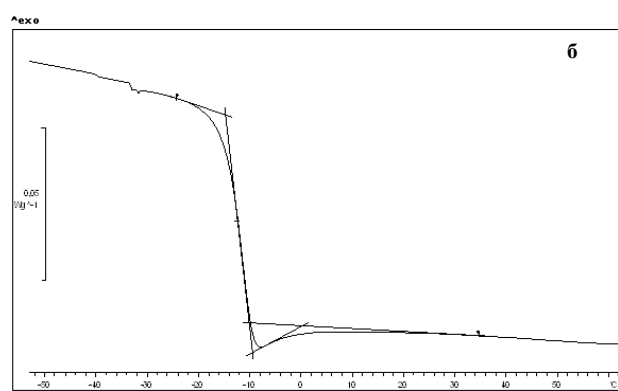


Рис. 7. Термограмма НПК (а), олигомера ЭД-20 (б), Лапроксид 703 (в), смеси олигомера ЭД-20 - Лапроксид 703 в соотношении 5,4:6,2 (г), смеси НПК-олигомер ЭД-20 в соотношении 1:1 (д) и смеси НПК-олигомер ЭД-20-Лапроксид 703 в соотношении 7:2,16:2,48 (е).



температура стеклования, t_g , °C = -76; набухание в ТМ при 70°C, % = 17;

В связи с тем, что НПК отвержденный ЭХ-1 имеет низкие механические характеристики, изучена возможность совмещения НПК с эпоксидсодержащими компонентами с последующим их взаимным отверждением для получения необходимых механических характеристик крепящего состава.

В качестве эпоксидсодержащих компонентов использовались эпоксидный олигомер ЭД-20 как упрочняющий компонент, а также олигоэфирэпоксид марки Лапроксид 703 в качестве активного разбавителя для снижения вязкости композиции. Следует отметить, что композиция НПК-ЭД-20 в соотношении 1:1 не расслаивается при температуре 22°C в течение 7 дней.

С помощью метода дифференциальной сканирующей калориметрии определена температура стеклования НПК (рис.7, а), эпоксидного олигомера ЭД-20 (рис.7, б), олигоэфирэпоксиды марки Лапроксид 703 (рис.7, в), смеси олигомер ЭД-20-Лапроксид 703 в соотношении 5,4:6,2 (рис.7, г), смеси НПК-олигомер ЭД-20 в соотношении 1:1 (рис.7, д) и смеси НПК-олигомер ЭД-20 – Лапроксид 703 в соотношении 7:2,16:2,48 (рис.7, е).

Как видно из рис.7, температура стеклования НПК составляет -86°C, температура стеклования эпоксидного олигомера ЭД-20 – -12°C, Лапроксида 703 – -71°C, смеси эпоксидного олигомера ЭД-20 с Лапроксидом 703 – -54°C, смесь НПК с эпоксидным олигомером ЭД-20 имеет две температуры стеклования -75 и -25°C, смесь НПК с эпоксидным олигомером ЭД-20 и Лапроксидом 703 имеет две температуры стеклования -81 и -60°C.

Результаты проведенных исследований показывают возможность создания композиции на основе НПК и эпоксидсодержащих компонентов с температурой стеклования в области отрицательных температур.

Для отверждения эпоксидсодержащих компонентов крепящего состава применен изометилтетрагидрофталевый ангидрид (ИМТГФА) [12], а в качестве катализатора отверждения эпоксидсодержащих компонентов использована ионная жидкость 1-этил-3-метилимидазолий тиоцианат [13]. Отверждение эпоксидсодержащей составляющей крепящего состава протекает по схеме 4 [12].

В начальный момент протекает реакция этерификации – взаимодействие гидроксильных групп эпоксидного олигомера с изометилтетрагидрофталевым ангидридом:



Одновременно протекает реакция взаимодействия гидроксильных групп с эпоксидными, которая катализируется не прореагировавшим ангидридом:

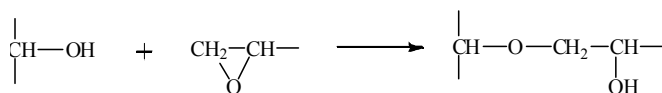


Схема 4.

Композиция из отверждаемых эпоксидных компонентов, взятых в соотношении, которое использовано для совмещения с составом НПК-ЭХ-1 имеет следующие характеристики при 20°C: прочность при разрыве, σ , кгс/см² = 117,6; деформация при разрыве, ϵ , % = 91,4; модуль упругости, E , кгс/см² = 416; температура стеклования, t_g , °C = 20; набухание в ТМ при 70°C, % = -0,6.

Механические характеристики эпоксидной композиции превышают соответствующие характеристики состава НПК-ЭХ-1. Это позволяет повысить механические характеристики композиции на основе НПК отверждаемого ЭХ-1 и содержащего эпоксидные компоненты.

Компоненты крепящего состава и их характеристики приведены в табл. 4.

Исследовано изменение вязкости во времени крепящего состава на основе НПК при различных температурах (табл.5).

Рассчитанные на основе экспериментальных данных табл.5 и уравнений (1)–(3) константы процессов вязкого течения и отверждения крепящего состава на основе НПК имеют следующие значения:

$$E_\eta = 43,7 \text{ кДж/моль}, \eta_\infty = 1,483 \cdot 10^{-7} \text{ Па·с}, E_k = 56,2 \text{ кДж/моль}, k_\infty = 3,18 \cdot 10^6 \text{ мин}^{-1}.$$

С использованием уравнения (4) и констант процессов вязкого течения и отверждения крепящего состава на основе НПК построена диаграмма вязкость-температура-время (рис. 8), которая позволяет определить допустимые температурно-временные режимы переработки КС.

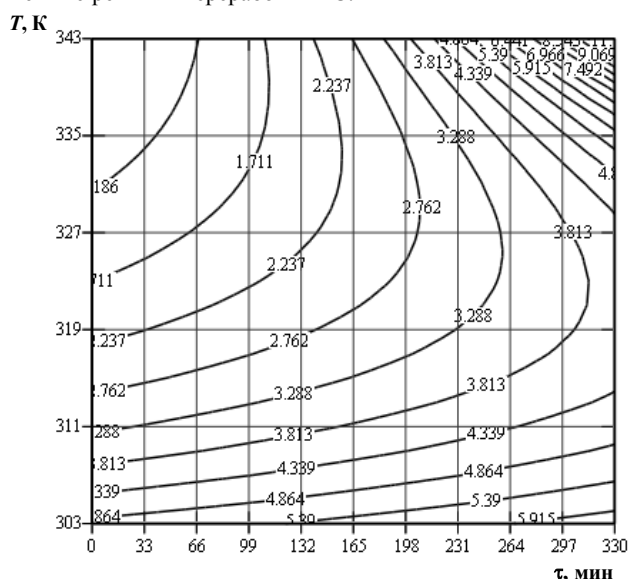


Таблица 4. Характеристики компонентов крепящего состава.

№	Компонент	Назначение	Формула	Характеристика компонента
1	Ненасыщенный поликетон	Основа состава	$\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2)_n(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2)_m-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{H}$	Молекулярная масса ~5300
2	Хиноловый эфир ЭХ-1	Отвердитель		Температура плавления, не ниже 160°C
3	Эпоксидный олигомер ЭД-20	Упрочняющий компонент		Содержание эпоксидных групп, % 19,9-22,0
4	Олигоэфирэпоксид марки Лапроксид-703	Активный разбавитель		Содержание эпоксидных групп, % 13,0-16,0
5	Изометилтетрагидрофталевый ангидрид	Отвердитель		Кислотное число, (мг КОН/г) 670-690
6	1-этил-3-метилимидазолий тиоцианат	Катализатор отверждения		Плотность, ρ, 1,148 г/см ³ (20°C)

С целью определения допустимых условий хранения КС и режимов его отверждения, изучена зависимость времени гелеобразования КС от температуры:

Температура, °С	100	110	120	130
Время гелеобразования, мин	85,7	57,3	37,3	26,6

Рассчитанные на основе уравнения (5) константы гелеобразования КС имеют следующие значения: $E_g = 49,2$ кДж/моль, $\tau_{\infty} = 1,097 \cdot 10^{-5}$ мин.

Константы гелеобразования КС позволяют рассчитать параметры хранения и отверждения крепящего состава на основе НПК.

Таблица 5. Зависимость вязкости крепящего состава от температуры и времени.

Время, мин	Вязкость, Па·с, при температуре, °С				
	30	40	50	60	70
30	5,052	2,874	1,837	1,150	1,002
60	5,200	2,934	2,020	1,290	1,200
90	5,400	3,206	2,234	1,470	1,515
120	5,440	3,240	2,620	1,690	2,184
150	5,612	3,340	2,780	1,880	2,940
180	5,600	3,480	3,054	2,107	3,995
210	5,800	3,594	3,306	2,363	6,406
240	5,960	3,694	3,526	2,580	-
270	6,120	3,766	3,906	2,936	-
300	6,068	-	4,146	3,240	-

Определены механические характеристики и температура стеклования КС на основе НПК, отверждённого при 70°C в течение 6 сут. (табл.6, рис.9).

Из данных табл.6 следует, что КС имеет механические характеристики не ниже характеристик ВПК при +20°C ($\varepsilon = 43\%$).

Таблица 6. Механические характеристики и температура стеклования крепящего состава на основе ненасыщенного поликетона.

Температура испытаний, t, °С	Прочность при разрыве, σ_p , кгс/см ²	Деформация при разрыве, ε , %	Модуль упругости, E, кгс/см ²
+50	1,3	30	4,8
+20	7,4	49,3	19,0
-50	11,1	88,5	26,7

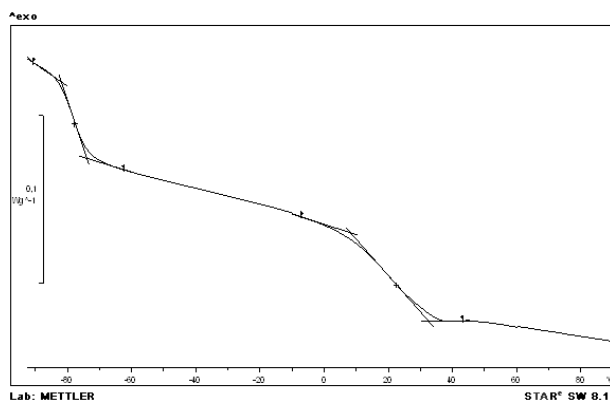


Рис. 9. Термограмма крепящего состава на основе НПК.

При этом, как видно из рис.9, КС имеет две температуры стеклования -78 и 22, что можно объяснить, одновременным формированием в системе двух сеток по различным химическим механизмам [14–16]. Необходимо отметить, что характеристики крепящего состава на основе НПК позволяют использовать его для скрепления ВПК с жёсткой многослойной подложкой во всём температурном диапазоне эксплуатации ВПК.

Изучено набухание КС на основе НПК в пластификаторе ВПК - трансформаторном масле при 70°C:

Время, ч	Набухание Q, %
8	8,70
16	9,68
24	9,32
72	9,41

Полученные данные показывают, что КС ограниченно набухает в трансформаторном масле, так набухание при 70°C за 72 ч составляет ~9,4%.

Определена прочность скрепления КС, нанесённого на резинотканевую подложку, с ВПК на основе олигодиеуретан-эпоксидного каучука, пластифицированных трансформаторным маслом (табл.7). При этом на поверхность КС предварительно наносили вулканизующую добавку (ВД), представляющую собой раствор хинолового эфира ЭХ-1 в этилацетате.

Таблица 7. Прочность скрепления крепящего состава на основе НПК с ВПК.

Каучук ВПК	Температура испытания, $t_{исп}$, °C	Расход ВД, г/м ² по сухому остатку	Прочность скрепления при равномерном отрыве $\sigma_{отр}$, кгс/см ²
Олигодиеуретан-эпоксидный	71	0	4,9
		30	5,3

Представленные в табл.7 данные свидетельствуют о том, что КС на основе НПК обеспечивает приемлемую прочность скрепления ВПК с резинотканевой подложкой.

Таким образом, проведённые исследования показывают возможность создания крепящего состава на основе непредельного поликетона для скрепления ВПК с жёсткой многослойной подложкой.

Выводы

Изучены свойства ненасыщенного поликетона – представителя нового типа реакционноспособных олигомеров/

Показано, что ненасыщенный поликетон совместим с полярным пластификатором – дибутилфталатом и ограниченно совместим с неполярным пластификатором – трансформаторным маслом.

Изучены реологические характеристики ненасыщенного поликетона. Установлено, что энергия активации вязкого течения поликетона составляет 35,3 кДж/моль;

Показано, что ненасыщенный поликетон может отверждаться динитрилоксидом. Механические характеристики ненасыщенного поликетона отвержденного динитрилоксидом при 20°C и -50°C имеют следующие значения соответственно: прочность при разрыве – 4.1 и 11.6 кгс/см², деформация при разрыве – 16.6 и 77.7%, модуль упругости – 26.8 и 24.6 кгс/см².

Показано, что ненасыщенный поликетон может отверждаться хиноловым эфиром ЭХ-1. Установлено, что эффективная энергия активации гелеобразования композиции ненасыщенный поликетон – хиноловый эфир составляет 64,3 кДж/моль.

Создан крепящий состав на основе ненасыщенного поликетона, отверждаемого хиноловым эфиром, и эпоксидсодержащих компонентов. На основе экспериментальных данных по изменению вязкости крепящего состава от температуры и времени рассчитаны константы процессов вязкого течения и отверждения. Эффективные энергии активации процессов вязкого течения и отверждения крепящего состава составляют 43,7 кДж/моль и 56,2 кДж/моль соответственно.

Определена температурная зависимость времени гелеобразования крепящего состава. На основании экспериментальных данных рассчитана эффективная энергия активации гелеобразования крепящего состава, которая составляет 49,2 кДж/моль.

Показано, что крепящий состав на основе ненасыщенного поликетона ограниченно набухает в трансформаторном масле. Набухание крепящего состава при 70°C за 72 ч составляет ~9,4%;

Механические характеристики крепящего состава на основе ненасыщенного поликетона при 20°C имеют следующие значения: прочность при разрыве – 7,4 кгс/см², деформация при разрыве – 49,3%, модуль упругости – 19,0 кгс/см²;

Определено, что крепящий состав имеет две температуры стеклования -77 и +22°C.

Крепящий состав на основе ненасыщенного поликетона, нанесённый на жёсткую многослойную подложку, обеспечивает скрепление с высоконаполненной полимерной композицией на основе олигодиеуретанэпоксидного каучука при 71°C на уровне 4,9–5,3 кгс/см².

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект №17-03-00706).

Литература

1. Dubkov K.A., Semikolenov S.V., Babushkin D.E., Echevskaya L.G., Matsko M.A., Ivanov D.P., Zakharov V.A., Parmon V.N., Panov G.I., New reaction for the preparation of liquid rubber // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 2006. 44. P. 2510-2520.
2. Дубков К.А., Панов Г.И., Пармон В.Н. Оксид азота(I) как селективный окислитель в реакциях кетонизации двойных связей C=C органических соединений // Успехи химии. 2017. т. 86. №6. с. 510-529.
3. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М., Издательство иностранной литературы, 1963, 590 с.
4. Слоним И.Я., Любимов А.Н. Ядерный магнитный резонанс в полимерах, М.: Химия, 1966, 340с.
5. Стыскин Е.Л., Ициссон Л.Б., Брауде Е.В. Практическая высокоэффективная жидкостная хроматография. М.: Химия, 1986, 288с.
6. Малкин А.Я., Чалых А.Е. Диффузия и вязкость полимеров. М.: Химия, 1979, 304с.
7. Малкин А.Я., Куличихин С.Г. Реология в процессах образования и превращения полимеров. М.: Химия, 1985, 240с.
8. Леонов Е.И., Баранец Ю.Н., Михеева А.С. Вулканизующие агенты низкотемпературной вулканизации непредельных каучуков и их активность // Вооружение. Политика. Конверсия. 2002. №5. с. 58-60.
9. Сидоров О.И., Милёхин Ю.М. Исследование реокинетических закономерностей отверждения крепящих составов на основе уретансодержащих каучуков // Пластические массы. 2005. №7. с. 34-37.
10. Энергетические конденсированные системы. Краткий энциклопедический словарь. Под ред. Жукова Б.П. М.: Янус, 1999. 595 с.
11. Сидоров О.И., Милёхин Ю.М., Меркулов В.М., Поисова Т.П. Состав для скрепления высоконаполненной полимерной композиции с жёсткой многослойной подложкой // Пластические массы. 2008. №12. с. 47-51.
12. Сидоров О.И., Милёхин Ю.М., Матвеев А.А., Поисова Т.П., Быкова К.А., Садчиков Н.В. Пластификаторостойкий крепящий состав на основе полиэфируретанового каучука с концевыми эпоксидуретановыми группами. Клеи. Герметики. Технологии. 2012, № 9, с. 15-21.
13. Сидоров О.И., Выгодский Я.С., Лозинская Е.И., Милёхин Ю.М., Поисова Т.П., Ферапонтов Ф.В., Соколов В.В. Ионные жидкости как катализаторы отверждения эпоксидсодержащих композиций. Клеи. Герметики. Технологии, 2016, №9, с. 16-24.
14. Промышленные полимерные композиционные материалы. Под ред. Ричардсона М., М.: Химия, 1980, 472с.
15. Полимерные смеси Т. I: Систематика. Под ред. Пола Д.Р. и Бакнелла К.Б., СПб, НОТ, 2009, 618с.
16. Полимерные смеси Т. II: Функциональные свойства. Под ред. Пола Д.Р. и Бакнелла К.Б., СПб, НОТ, 2009, 606с.