

На правах рукописи

Аркар Со

**РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ РЕГУЛИРОВАНИЯ КОМПЛЕКСА СВОЙСТВ
МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ХЛОРСУЛЬФИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА**

05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2011

Работа выполнена в Российском химико-технологическом университете
им. Д.И. Менделеева на кафедре технологии переработки пластмасс

Научный руководитель:	доктор технических наук, профессор Осипчик Владимир Семёнович
Официальные оппоненты:	доктор технических наук Рыбалко Вера Павловна Директор учебно-производственного инновационного центра «Полимер» РХТУ им. Д. И. Менделеева, кандидат технических наук Андреева Татьяна Ивановна первый заместитель Генерального директора ОАО «Институт пластмасс им. Г. С. Петрова»
Ведущая организация:	ОАО Межотраслевой институт переработки пластмасс НПО «Пластик»

Защита состоится 16 ноября 2011 г. в 14-00 часов на заседании
диссертационного совета Д 212.204.01 в РХТУ им. Д. И. Менделеева (125047,
г. Москва, Миусская пл., д.9) в конференц-зале.

С диссертацией можно ознакомиться в информационно-библиотечном центре
РХТУ им. Д. И. Менделеева.

Автореферат диссертации разослан _____ октября 2011 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета

Д 212.204.01

Ю. М. Будницкий

Общая характеристика работы.

Актуальность работы. Развитие современной техники предъявляет всё более жёсткие требования к полимерным защитным покрытиям. Эластичные покрытия на основе хлорсульфированного полиэтилена (ХСПЭ) характеризуются комплексом ценных свойств: стойкостью к действию озона, кислых и щелочных сред, огнестойкостью, стойкостью к действию масел, топлив, что позволяет применять изделия из ХСПЭ практически во всех отраслях техники. Но кроме преимуществ ХСПЭ имеет и ряд недостатков: быстрое старение под действием УФ-облучения, термическая нестабильность, низкая адгезионная прочность покрытий.

Получение полимерных материалов с заранее заданными свойствами весьма актуально. Этот вопрос тесно связан со структурой отверждённых полимеров, т.к. именно структура определяет конечные свойства материала. Один из методов регулирования структуры полимеров – введение модификаторов, которые могут оказывать влияние на весь комплекс свойств, в том числе на химическую стойкость термическую стабильность, устойчивость к УФ-облучению.

Цель работы. Разработка методов регулирования процессов отверждения ХСПЭ и получение на его основе материалов с улучшенными физико-механическими свойствами.

Направления работы.

1. Исследование процессов отверждения ХСПЭ и выбор методов их регулирования.
2. Исследование комплекса свойств модифицированного ХСПЭ.
3. Разработка композиционных материалов на основе ХСПЭ с улучшенными свойствами.

Научная новизна. Разработаны методы регулирования процессов отверждения и свойств ХСПЭ и материалов на его основе путём использования кремний-элементорганических соединений. Показано, что свойства определяются природой и концентрацией используемых модификаторов, позволяющих в широких пределах регулировать комплекс необходимых характеристик. Установлено, что физико-механические свойства отверждённого модифицированного ХСПЭ определяется скоростью и глубиной процессов отверждения и структурой пространственной сетки.

Установлено, что использование в качестве наполнителей модифицированных силикатных слоистых глин повышает барьерные характеристики и адгезионную прочность материалов на основе ХСПЭ.

Практическая значимость. На основе ХСПЭ были разработаны материалы с повышенной атмосферостойкостью, химической стойкостью, улучшенными прочностными свойствами.

Установлено, что разработанные материалы обладают хорошими технологическими свойствами, что позволяет формировать покрытия при низких температурах и регулировать их жизнеспособность.

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались на Международной конференции молодых учёных по химии и химической технологии «МКХТ-2010» (2010 г, г. Москва, РХТУ им. Д. И. Менделеева).

Объекты и методы исследования. В качестве объекта исследования использовали ХСПЭ, полученный на основе полиэтилена низкой плотности. Основой для приготовления композиций служил 20%-ный раствор ХСПЭ в толуоле.

В качестве отвердителя был использован γ -аминопропилтриэтоксисилан (АГМ-9), который вводили в количестве до 1 масс. %. Выбор количества отвердителя был обусловлен временем жизнеспособности композиций, составляющим до 90 мин. В качестве регуляторов процессов отверждения и свойств использовали низкомолекулярные кремнийорганические соединения – алкилалкоксисиланы, октаметилциклотетрасилоксан (МЦТС), продукты взаимодействия тетрабутоксититана (ТБТ) и дифенилсиландиола (ДФСД), взятых в различных соотношениях. В качестве алкилалкоксисиланов были выбраны метилтриэтоксисилан (МТС), винилтриэтоксисилан (ВТС), этилтриэтоксисилан (ЭТС), винилтриэтилоксиэтоксисилан (ВТЭОС), продукт частичного гидролиза тетраалкоксисилана (ЭТС-40).

При разработке химстойких покрытий использовали продукты взаимодействия слоистых силикатных глин с олеофилизаторами, которые представляли собой четвертичные аммониевые соли с различной длиной углеводородного радикала, в том числе глины, модифицированные жидким стеклом. В работе был использован

химически стойкий пигмент - фталоцианин меди (ФЦ) и регулятор укрывистости – TiO_2 .

Композиции на основе ХСПЭ готовили смешением компонентов с использованием бисерной мешалки. Получение образцов для испытаний (плёнок) осуществляли методом полива из раствора. Скорость и глубину процесса отверждения ХСПЭ, в зависимости от условий отверждения и вводимых добавок, изучали методом ротационной вискозиметрии на ротационном вискозиметре РВ-8М при постоянном напряжении сдвига и методом экстракции в аппарате Сокслета.

Структурные характеристики оценивали методом равновесного набухания в приборе Догадкина, термомеханическим методом и методом свободных крутильных колебаний.

Адгезионные характеристики, прочность и относительное удлинение при разрыве, водопоглощение, химическую стойкость и стойкость к УФ-облучению оценивали по стандартным методикам.

Исследования состава минерального сырья и полимер-силикатных композитов проводили методом рентгеновской дифракции. Для описания свойств материалов на основе ХСПЭ, модифицированного силикатной глиной, использовали метод сканирующей электронной микроскопии. Количественное определение центров адсорбции проводили спектрофотометрическим методом в видимой области спектра.

Объем работы. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, характеристики объектов и методов исследования, экспериментальной части, состоящей из трёх глав, общих выводов, списка литературы из 132 наименований. Работа изложена на 126 страницах, содержит 41 рисунок и 17 таблиц.

Результаты и их обсуждение

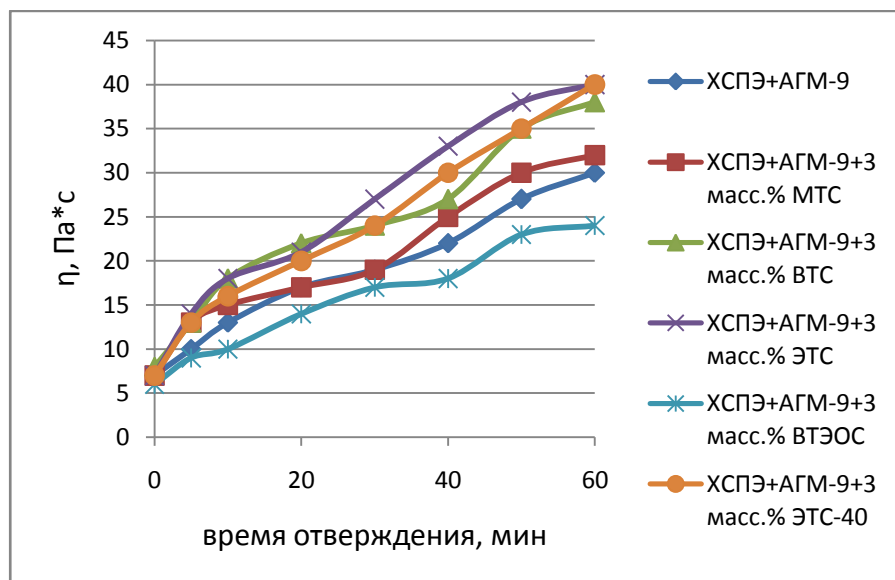
1. Изучение процесса формирования пространственно-сетчатой структуры хлорсульфированного полиэтилена

Получение полимерных материалов с заранее заданными свойствами является весьма актуальной проблемой. Этот вопрос тесно связан со структурой отвержденных материалов, т.к. именно структура определяет конечные свойства полимера. Процесс формирования пространственно-сетчатой структуры ХСПЭ протекает медленно достигаемая степень отверждения в присутствии АГМ-9

составляет не более 70% при 40 °С. Для получения материала со стабильными свойствами необходимо обеспечить условия наиболее полного протекания реакций отверждения.

С целью управления процессом формирования сетчатой структуры ХСПЭ использовали низкомолекулярные кремнийорганические соединения – алкилалкоксисиланы, октаметилциклотетрасилоксан (МЦТС). Процесс формирования пространственно-сетчатых структур изучали по изменению вязкости раствора ХСПЭ во времени на ротационном вискозиметре РВ-8М. Следует отметить, что отверждение систем, не содержащих АГМ-9, протекало медленно, вязкость практически не изменялась в течение двух месяцев. Отверждение происходило только в присутствии АГМ-9.

В работе исследовали влияние алкилалкоксисиланов на процесс отверждения ХСПЭ. Установлено, что введение метилтриэтоксисилана (МТС), винилтриэтоксисилана (ВТС), этилтриэтоксисилана (ЭТС), продукта частичного гидролиза тетраалкоксисилана (ЭТС-40) в количестве от 1 масс. % до 5 масс. % приводило к уменьшению времени жизнеспособности с 90 мин до 60 мин и увеличивало вязкость системы; введение винилтриэтилоксиэтоксисилана (ВТЭОС) приводило к снижению вязкости композиций (рис.1).



Это связано с тем, что алкоксисиланы участвуют в процессе отверждения, их влияние определяется активностью алкоксигрупп, которая зависит, по-видимому, от природы алкильного радикала и алкоксигрупп.

Рис.1. Зависимость вязкости ХСПЭ от времени отверждения при $T = 20^{\circ}\text{C}$

Исходя из полученных данных, в композиции на основе ХСПЭ целесообразно вводить 3 масс. % алкоксисилана.

Повышенная адгезионная прочность наблюдалась в композициях, модифицированных ЭТС-40. Установлено, что адгезионная прочность возрастала при повышении содержания ЭТС-40 в ХСПЭ с 1 масс. % до 3 масс. %, а затем практически не изменялась (табл.1).

Таблица 1

Деформационно-прочностные свойства плёнок ХСПЭ, модифицированного ЭТС-40

Системы	Адгезионная прочность, МПа	Прочность при разрыве, МПа	Относительное удлинение, %
ХСПЭ+АГМ-9	1,2	2,0	1350
ХСПЭ+АГМ-9+1 масс. % ЭТС-40	1,8	2,2	1330
ХСПЭ+АГМ-9+3 масс. % ЭТС-40	2,5	2,8	1300
ХСПЭ+АГМ-9+5 масс. % ЭТС-40	2,5	3,0	1280

В работе для снижения вязкости и повышения жизнеспособности в систему ХСПЭ-алкилалкоксисилан вводили октаметилциклотетрасилоксан (МЦТС) до 5 масс. %. Результаты показали эффективность использования МЦТС. Так, для ХСПЭ, модифицированного ЭТС-40, при введении МЦТС происходило увеличение времени жизнеспособности с 60 мин до 100 мин и снижение начальной вязкости на 20%. Таким образом, процесс формирования пространственно-сетчатых структур ХСПЭ регулировали, используя в качестве модифицирующих добавок октаметилциклотетрасилоксан (5 масс. %), алкилалкоксисиланы (3 масс. %) и АГМ-9 (1 масс. %).

О характере пространственно-сетчатых структур судили по равновесному состоянию системы при набухании. Глубину процесса отверждения оценивали по содержанию гель-фракции в образцах немодифицированного и модифицированного ХСПЭ, полученных при температурах 20 °С и отверждённых в течение различного времени. Максимальное содержание гель-фракции наблюдалось в системах, модифицированных продуктами частичного гидролиза этилсиликата (ЭТС-40) и

отверждённых в течение 7-и суток, что связано, вероятно, с наиболее полным протеканием процесса гидролитической поликонденсации и образованием плотной сетки химических связей. Содержание гель-фракции в немодифицированном ХСПЭ составило 65%, в модифицированном – 96%. Таким образом, установлено, что полнота процесса формирования пространственно-сетчатых структур ХСПЭ достигается использованием модифицирующих добавок и параметрами процесса отверждения.

Для характеристики пространственно-сетчатых структур использовали среднечисленную молекулярную массу цепей между узлами сетки (M_c) и концентрацию цепей (n_c). По полученным изотермам набухания с использованием модифицированного уравнения Флори-Ренера были определены параметры сетчатой структуры ХСПЭ.

Таблица 2

Параметры пространственно-сетчатой структуры ХСПЭ
(время отверждения 7 суток при $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Составы	Параметры сетчатой структуры ХСПЭ	
	M_c	$n_c \cdot 10^{-2}$, моль/л
ХСПЭ немодифицированный	4000	0,030
ХСПЭ модифицированный:		
МЦТС (5 масс. %)	3640	0,033
ВТЭОС (3 масс. %)	1330	0,09
совместно МЦТС (5 масс. %) и ВТЭОС (3 масс. %)	1090	0,11
МТС (3 масс. %)	1090	0,11
совместно МЦТС (5 масс. %) и МТС (3 масс. %)	600	0,22
ВТС (3 масс. %)	600	0,22
совместно МЦТС (5 масс. %) и ВТС (3 масс. %)	500	0,24
ЭТС (3 масс. %)	520	0,24
совместно МЦТС (10 масс. %) и ЭТС- (3 масс. %)	350	0,34
ЭТС-40 (3 масс. %)	180	0,68
совместно МЦТС (10 масс. %) и ЭТС-40 (3 масс. %)	300	0,60

Как видно из табл.2, введение модифицирующих добавок в ХСПЭ приводило к

уменьшению среднечисленной молекулярной массы цепей между узлами сетки (M_c) с 4000 до 180, при этом увеличивалась концентрация цепей (узлов сетки).

Изменение структуры ХСПЭ на разных стадиях процесса отверждения оценивали также методом диэлектрической релаксации по изменению тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$). Исследование релаксационных процессов сетчатых полимеров помимо информации о подвижности различных кинетических единиц в широком диапазоне температур имеет ещё и практическое значение, поскольку дает возможность прогнозировать многие свойства полимеров и их стабильность.

Для полимеров характерно наличие нескольких процессов релаксации, связанных с движением кинетических единиц, поэтому на температурной (частотной) зависимости $\text{tg}\delta=f(T)$ проявляется несколько максимумов, характеризующих подвижность определенных кинетических единиц.

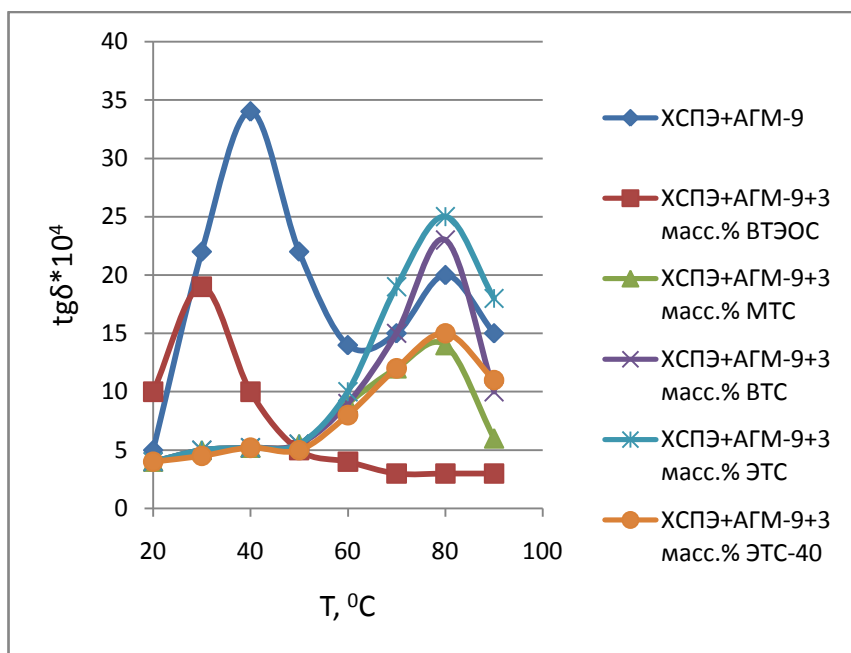


Рис. 2. Зависимость $\text{tg}\delta$ ХСПЭ, модифицированного алкоксисиланами, от температуры

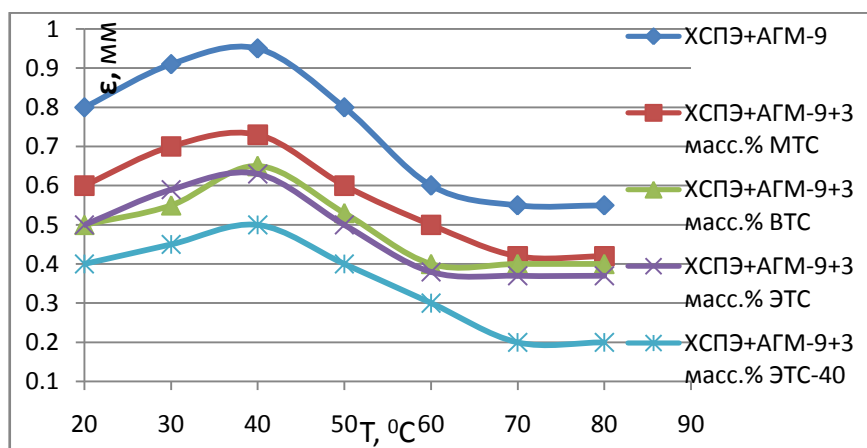
Установлено, что сегментальная подвижность для немодифицированного ХСПЭ на температурной зависимости $\text{tg}\delta = f(T)$ наблюдалась при 40°C.

При повышении температуры до 80°C $\text{tg}\delta$ увеличивался. Увеличение $\text{tg}\delta$ связано с тем, что процесс отверждения полимера проходил не полностью.

На температурной зависимости появляется максимум $\text{tg}\delta$, обусловленный процессами доотверждения. Введение модифицирующих добавок в ХСПЭ приводило к изменению положения и интенсивности максимумов $\text{tg}\delta$ на температурной зависимости. Введение ВТС, ЭТС, МТС и ЭТС-40 в количестве от 1 масс. % до 3 масс. % сдвигало температуру максимума $\text{tg}\delta$ в область повышенных температур, при

этом интенсивность максимума $\text{tg}\delta$ падала, а его ширина росла. Введение небольших количеств МЦТС (до 5 масс. %) снижало значение максимумов $\text{tg}\delta$, но практически не влияло на его положение при температуре 40 °С. При увеличении МЦТС до 10 масс. % максимум $\text{tg}\delta$ наблюдался при температуре 35 °С. Введение винилтриэтилоксиэтоксисилана (ВТЭОС) от 1 масс. % до 3 масс. % также приводило к снижению значения максимума $\text{tg}\delta$ при температуре 30 °С.

Наблюдаемые эффекты объясняются тем, что введение МЦТС и ВТЭОС мало влияло на концентарцию узлов сетки пространственносетчатой структуры ХСПЭ и не затрудняло сегментальную подвижность, в то время как введение МТС, ВТС, ЭТС и ЭТС-40 в ХСПЭ увеличивало концентрацию узлов сетки между макромолекулами полимера и снижало сегментальную подвижность, которая начинала проявляться при температурах 70-85 °С. Снижение максимума интенсивности $\text{tg}\delta$ и увеличение его ширины связаны с уменьшением длины кинетического сегмента и ростом кооперативности движения сегментов молекул в полимере.



Для исследования процессов отверждения в широкой области температур при воздействии нагрузки в работе изучали термомеханические свойства полимера (рис. 3).

Рис. 3. График зависимости остаточной деформации модифицированного ХСПЭ от температуры

Для структурирующихся полимеров вид термомеханической кривой зависит от того, в какой области температур реакция структурирования протекает с заметной скоростью. По мере образования поперечных связей происходило уменьшение остаточной деформации, минимальное значение которой наблюдается в системе ХСПЭ, модифицированной ЭТС-40.

Таким образом, в результате проведенных работ исследованы процессы формирования пространственно-сетчатых структур при отверждении ХСПЭ.

Показано, что модификация ХСПЭ кремнийорганическими соединениями различной природы и строения позволяет осуществлять регулирование скорости и глубины процессов отверждения. Установлено, что введение ЭТС-40 в ХСПЭ обеспечивает более глубокое протекание процесса отверждения и улучшает комплекс свойств конечных продуктов. Как показали исследования, система ХСПЭ+3 масс. % ЭТС-40 + 1 масс. % АГМ-9 обладает повышенной адгезионной прочностью, водостойкостью и может эксплуатироваться без ухудшения свойств при воздействии агрессивных сред.

2. Регулирование свойств модифицированного хлорсульфированного полиэтилена

Для решения вопросов, связанных с повышением устойчивости материалов на основе ХСПЭ к УФ-облучению, в работе были использованы реакционноспособные модифицирующие системы. Модификаторы на основе алкоксисиланов могут быть рекомендованы для создания композиционных материалов со стабильными во времени свойствами, работающими в условиях повышенной влажности и агрессивных сред. Однако, как показали дальнейшие исследования, использование алкоксисиланов в качестве модификатора ХСПЭ ограничено невозможностью их эксплуатации в условиях жёсткого УФ-облучения. Для создания материалов, стойких к УФ-облучению, в работе использовали кремний-титанорганические соединения. В качестве модификаторов были использованы продукты взаимодействия дифенилсиландиола (ДФСД) и тетрабутоксититана (ТБТ). ТБТ гидролизуетс^я с выделением C_4H_9OH с образованием $Ti-O-Si$ -связей. Для систем ХСПЭ-полититаносилоксаны были оптимизированы составы (критерием служили деформационно-прочностные характеристики) и выбрано оптимальное, с точки зрения сохранения свойств материала, соотношение ТБТ:ДФСД, равное 5:1.

В зависимости от условий проведения реакции между ТБТ и ДФСД изменяется характер взаимодействия компонентов, длина и степень разветвленности получаемых продуктов, что сказывается на эффективности их действия при введении в ХСПЭ. Для эффективного управления процессами формирования пространственно-сетчатой структуры ХСПЭ в работе варьировалась температура получения модификатора от 20 до 80 °С. Продукты взаимодействия ТБТ и ДФСД – регулирующая система (РС) – была названа с индексацией по температурам получения: РС-20, РС-50, РС-80.

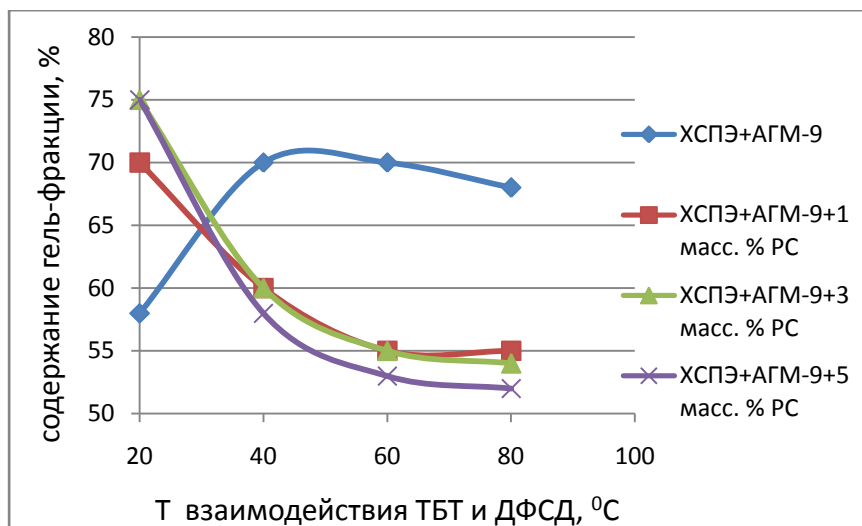


Рис. 4. Зависимость степени отверждения ХСПЭ от температуры взаимодействия ТБТ иДФСД

Изучение кинетики отверждения ХСПЭ методом экстракции и равновесного набухания показало, что в присутствии РС-20 достигается более высокое содержание гель-фракции, в 2 раза повышается плотность пространственной сетки (рис.4).

Изменение структурных параметров объясняется тем, что функциональные группы модификатора взаимодействуют с функциональными группами ХСПЭ. В зависимости от способа получения модификатора реализуется различная плотность пространственной сетки ХСПЭ: наиболее плотная сетка образуется при отверждении ХСПЭ в присутствии РС-20, что благоприятно влияет на формирование адгезионного соединения.

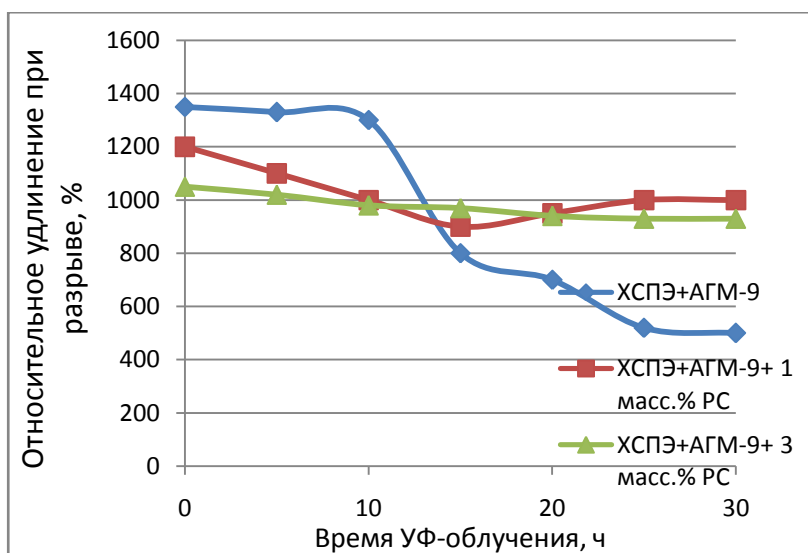


Рис. 5. График изменения относительного удлинения при разрыве модифицированного ХСПЭ от времени УФ-облучения

Продукты взаимодействия тетрабутоксититана и дифенилсиландиола показали большую эффективность как светостабилизаторы, что проявляется в стабильности деформационных свойств модифицированного ХСПЭ при УФ-облучении (рис. 5). Это, вероятно, связано с наличием ароматических звеньев в композиции.

3. Исследование структуры и свойств наполненного хлорсульфированного полиэтилена

Одним из возможных путей повышения химической стойкости полимерных материалов может быть введение в полимерную матрицу слоистых природных неорганических структур, которые встречаются в глинах. Но сами глины имеют гидрофильную природу, в связи с чем не совмещаются с полимерной матрицей. Несовместимость этих неорганических и органических компонентов — основная проблема, которую приходится преодолевать при создании таких материалов. Эта проблема может быть решена путем модификации глины органическим веществом.

Для исследований в работе использовали минеральное сырьё с содержанием глинистых минералов — монтмориллонита и папыгорскита в различных пробах 20-54% и 6-38% соответственно, их размеры — менее 200-300 нм. Исходное минеральное сырьё кроме глинистых минералов в значительной мере содержало кластический материал: кварц, микроклин, альбит, кальцит, доломит, пирит. Его суммарное количество — от 33% до 54% .

Технология обогащения глин предусматривала диспергирование глин в воде и удаление кластического материала, модификацию поверхностно-активными веществами для придания им органофильности с последующей сушкой глины перед её введением в полимер.

Суспензию (6 масс. %) предварительно очищенных и переведенных в натриевую форму путём обработки различными количествами жидкого стекла глинистых минералов готовили диспергированием в дистиллированной воде при нагревании до 50 °С и интенсивном перемешивании в течение 6-8 ч.

Модификатор (четвертичную аммониевую соль, имеющую две длинные алифатические цепи) добавляли в суспензию глины при перемешивании в течение 4 часов при температуре 30 °С. Количество модификатора рассчитывали, чтобы оно равнялось ёмкости катионного обмена данного образца глинистых минералов. Образовавшийся осадок отфильтровывали через тонкопористый фильтр на водоструйном насосе, дважды промывали дистиллированной водой и далее сушили.

Показатель ёмкости катионного обмена (ЕКО) проводился на основании определения количества метиленового голубого, адсорбированного на 1 г. глины

(ГОСТ 21283-93). Введение жидкого стекла, содержащего ионы натрия, приводило к изменению количества обменных катионов натрия и двухвалентных ионов в глинистых минералах.

При обработке сырья жидким стеклом наблюдалось увеличение численности обменных катионов натрия в суспензии глины с 10 мг-экв/100 г до значения 40,1 мг-экв/100 г глины.

Органический модификатор позволял увеличить сродство глины к полимерной матрице. Но при этом органический остаток начинал влиять на термическую стабильность глины, и, как следствие, на термическую стабильность композита на основе органоглины. В связи с этим в работе была исследована термическая устойчивость материалов, модифицированных органоглинами (рис.6).

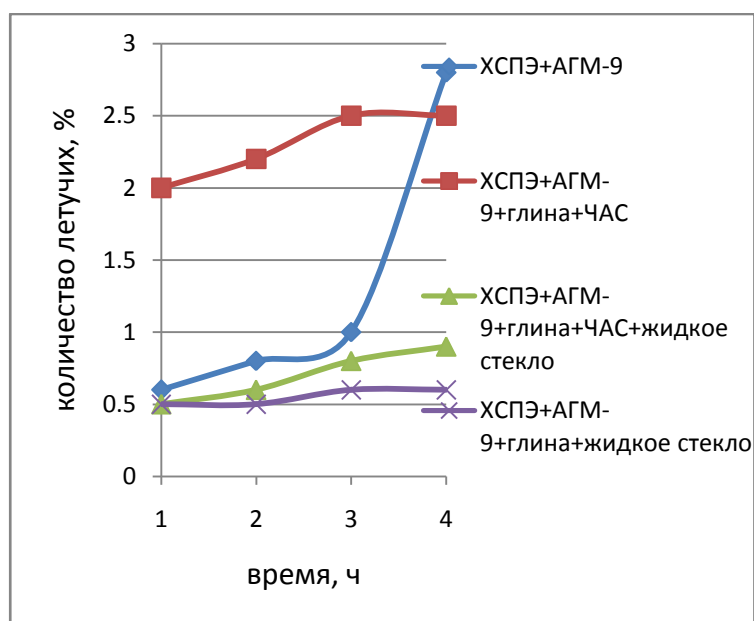


Рис. 6. Зависимости количества летучих от времени выдержки при температуре 90 °C для модифицированного силикатными глинами ХСПЭ

Системы, модифицированные четвертичными аммониевыми солями (ЧАС) при нагревании уже при температуре 40 °C начинали терять адсорбированные в межплоскостных пространствах аммиак и воду, вследствие чего, по-видимому, межслоевые расстояния снижались, а это препятствовало равномерному распределению модификатора в полимерной матрице.

С помощью сканирующей электронной микроскопии установлено лучшее диспергирование в полимерной матрице глины, модифицированной жидким стеклом, по сравнению с использованием для модификации ЧАС.

Установлено, что силикатная глина, модифицированная жидким стеклом, значительно повышает термостойкость систем на основе ХСПЭ (табл. 3).

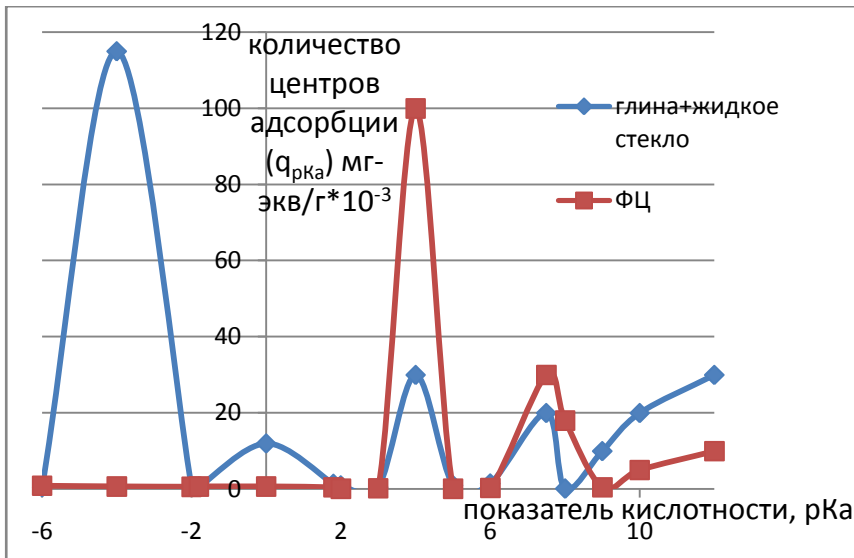
Таблица 3

Свойства материалов на основе модифицированного слоистыми силикатными глинами ХСПЭ

Составы	Адгезионная прочность, МПа				
	Началь- ная	После выдержки при T=80 °C 16 ч	После выдержки при T=100 °C 6 ч	После 20 циклов (-30 °C +50 °C)	После выдержки в парах раствора NaCl 30 суток
ХСПЭ+АГМ-9	1,2	0,2	-	0,7	1,0
ХСПЭ+ АГМ-9 + глина	1,8	1,0	1,0	1,2	1,5
ХСПЭ+ АГМ-9 + глина/жидкое стекло/ЧАС	2,2	1,5	1,2	1,2	2,0
ХСПЭ+ АГМ-9 + глина/жидкое стекло	2,0	1,8	1,6	1,6	1,8
ХСПЭ+ АГМ-9+ глина/ЧАС	1,2	0,8	0,4	1,0	1,0

Адгезионное взаимодействие на границе раздела – это, прежде всего, адсорбционное взаимодействие. Для получения окрашенных покрытий использовали фталцианиновый пигмент (ФЦ). В работе была изучена активность поверхности органоглины и пигмента индикаторным методом. Индикаторный метод основан на том, что, адсорбируясь, индикатор может менять окраску, которая является мерой кислотности (основности) поверхности. Кислотные центры на поверхности представляли собой подвижные протоны – центры Брэнстеда или атомы, способные присоединять электронную пару.

Из рис. 7 видно, что наиболее сильные кислотные центры обнаружены на поверхности глины, модифицированной жидким стеклом, что приводит к повышению адсорбционного взаимодействия на границе раздела фаз и адгезионных свойств композиций.



Вероятно, наличие наиболее сильных кислотных центров обусловлено присутствием на поверхности глины не полностью координационно-насыщенных атомов алюминия, которые при гидратации превращаются в кислотные центры.

Рис. 7. Распределение кислотно-активных центров на поверхности наполнителей

На поверхности глины также обнаружено большое количество основных центров, обусловленное наличием оксидов щелочноземельных металлов. Благодаря высокой активности поверхности модифицированной глины при равномерном распределении её в полимерной матрице ХСПЭ существует возможность эффективно регулировать весь комплекс свойств композиционных материалов на его основе. Свойства композиций представлены в табл.4.

Таблица 4

Изменение адгезионной прочности материалов на основе ХСПЭ

Составы	Адгезионная прочность, МПа			
	Начальная	После выдержки в парах концентрированного раствора		
		H ₂ SO ₄ , 30 суток	NaOH, 30 суток	NaCl, 30 суток
ХСПЭ+органоглина/жидкое стекло+РС-20+АГМ-9	3,2	3,0	2,6	2,5
+ 0,5мас.% ФЦ+ 5мас.% TiO ₂	3,5	3,2	2,2	2,6

Возможность получения наполненных полимерных материалов с повышенной термостойкостью и химической стойкостью, при снижении проницаемости по отношению к газам и жидкостям, расширяет область применения ХСПЭ в производстве защитных покрытий, стойких к агрессивным средам и УФ-облучению.

Практическое использование результатов работы

На основе ХСПЭ, модифицированного слоистыми силикатными глинами и кремний-титанорганическими соединениями были разработаны атмосферо- и химстойкие покрытия. Материалы были использованы для защиты металлических и бетонных конструкций в условиях воздействия паров концентрированной серной кислоты. Установлено, что разработанные материалы обладают высокими адгезионными характеристиками и не изменяют своих свойств при длительной эксплуатации. Разработанные составы прошли испытания в ООО АККАПОЛ и дали положительные результаты.

Выводы

1. Разработаны методы регулирования прочностных и технологических свойств ХСПЭ кремний-, элементорганическими соединениями различной природы, позволяющими улучшить прочностные и технологические свойства материалов на его основе.
2. Исследованы процессы образования пространственно-сетчатых структур. Показано, что скорость образования и структура пространственной сетки зависят от природы и соотношения регуляторов.
3. Исследованы характеристики межфазного взаимодействия на границе раздела ХСПЭ - высокодисперсный наполнитель. Показано, что характер взаимодействия определяется природой и количеством активных центров на поверхности наполнителя.
4. Показано, что применение используемых модификаторов позволяет в широких пределах осуществлять регулирование физико-химических и технологических свойств материалов на основе ХСПЭ.
5. Показано, что при воздействии температуры, агрессивных сред и УФ-облучения не происходит значительного изменения основных характеристик разработанных материалов на основе ХСПЭ, что свидетельствует о стабильности их свойств в процессе эксплуатации.
6. В результате проведённых исследований разработаны композиционные материалы на основе модифицированного ХСПЭ, применение которых в качестве покрытий обеспечивает хорошие прочностные и технологические свойства. Материалы могут

быть использованы для защиты металлических и бетонных конструкций в жёстких условиях эксплуатации.

Список опубликованных работ по теме диссертации

1. Калинина Н.К., Аркар Со, Мишкин С.И., Костромина Н.В., Осипчик В.С. Атмосферостойкие композиционные материалы на основе хлорсульфированного полиэтилена, модифицированного кремний-органическими и металлоорганическими соединениями // Пластические массы. 2010. № 10. С. 20-24.
2. Калинина Н.К., Аркар Со, Костромина Н.В., Осипчик В.С. Самозатухающие композиции на основе модифицированного хлорсульфированного полиэтилена // Энциклопедия инженера-химика. 2010. № 10. С. 29-33.
3. Мишкин С.И., Калинина Н.К., Аркар Со, Костромина Н.В., Осипчик В.С. Влияние алкоксисиланов и металлоорганических соединений на атмосферостойкость хлорсульфированного полиэтилена // Успехи в химии и химической технологии: Сборник научн. тр. Т. XXIV, №4.- М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2010. С.66-71.
4. Калинина Н.К., Аркар Со, Костромина Н.В., Осипчик В.С. Огнезащитные самозатухающие композиционные материалы на основе модифицированного хлорсульфированного полиэтилена // Проблемы и инновационные решения в химической технологии – ПИРХТ-2010: Сборник трудов научно-технической конференции (Воронеж). 2010. С.208-210.
5. Калинина Н.К., Аркар Со, Осипчик В.С., Костромина Н.В. Влияние окисленного атактического полипропилена на свойства материалов на основе хлорсульфированного полиэтилена // Успехи в химии и химической технологии: Сборник научн. тр. Т. XXIII. №5. -М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2009. С.44-47.
6. Костромина Н.В., Калинина Н.К., Осипчик В.С., Аркар Со Огнезащитные самозатухающие композиции на основе хлорсульфированного полиэтилена // X Международная конференция по физике и физикохимии олигомеров «Олигомеры-2009», Волгоград-2009. С. 207.