

На правах рукописи

**Калинина Нина Константиновна**

**РАЗРАБОТКА МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ  
ХЛОРСУЛЬФИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА  
С УЛУЧШЕННЫМИ ПРОЧНОСТНЫМИ И  
ЭКСПЛУАТАЦИОННЫМИ СВОЙСТВАМИ**

05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

**Москва – 2011**

Работа выполнена на кафедре технологии переработки пластмасс Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева

Научный руководитель: - доктор технических наук, профессор  
Осипчик Владимир Семенович

Официальные оппоненты: - доктор технических наук, профессор  
Морозов Юрий Львович,  
ОАО Научно-исследовательский  
институт эластомерных материалов  
и изделий

- доктор химических наук  
Серенко Ольга Анатольевна,  
Институт синтетических полимерных  
материалов им Н.С. Ениколопова

Ведущая организация: - ОАО Межотраслевой институт  
переработки пластмасс - НПО «Пластик»

Защита состоится 25 мая 2011 г. в 10.00 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 университета (ауд.443).

С диссертацией можно ознакомиться в Научно-информационном центре  
РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Автореферат диссертации разослан «    » апреля 2011 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета

Д 212.204.01

Будницкий Ю.М.

### **Общая характеристика работы.**

**Актуальность работы.** Наряду с созданием новых типов полимерных материалов представляет практический и теоретический интерес разработка путей улучшения технологических и эксплуатационных характеристик уже известных, освоенных промышленностью пластмасс.

Хлорсульфированные полиолефины получили широкое распространение в качестве основы для резин, пленочных материалов и покрытий благодаря комплексу свойств: сочетанию высокой химической стойкости, озоностойкости, низкой газо- и паропроницаемости, низкой горючести с высокой эластичностью, которую сохраняют и при отрицательных температурах.

Однако, они имеют существенные недостатки, связанные с низкой прочностью и адгезией при создании покрытий, недостаточной стойкостью материалов к воздействию УФ-облучения, низкой термостойкостью, что не всегда удовлетворяет требованиям современной техники.

**Цель работы.** Разработка методов регулирования структуры и свойств хлорсульфированного полиэтилена (ХСПЭ) и создание на его основе материалов полифункционального назначения.

#### **Направления работы.**

1. Исследование процессов образования сетчатых структур ХСПЭ под действием соединений различной химической природы.
2. Изучение влияния физико-химической модификации на технологические и эксплуатационные свойства ХСПЭ и материалов на его основе.
3. Разработка композиционных материалов функционального назначения на основе ХСПЭ и проведение комплекса испытаний.

**Научная новизна.** Разработаны способы регулирования структуры и свойств ХСПЭ и материалов на его основе соединениями различной химической природы.

Показано, что в зависимости от природы используемых модифицирующих систем можно в широких пределах регулировать процессы формирования сетчатых структур, физико-механические и эксплуатационные характеристики отверждённых продуктов. Установлена зависимость этих характеристик от скорости протекания процесса отверждения и параметров образующейся пространственной сетки.

Установлено, что продукты взаимодействия тетрабутоксититана и дифенилсиландиола повышают устойчивость ХСПЭ к воздействию факторов окружающей среды, способствуют улучшению его адгезии к различным поверхностям и ускоряют процессы его отверждения, что связано с участием в формировании сетчатых структур образующихся металлосилоксановых связей.

Показано, что введение в состав ХСПЭ комплексной системы антипиренов, содержащей окисленный углерод, позволило получить огнезащитные материалы за счёт образования при воздействии высоких температур устойчивого вспученного слоя и формирования углеродного каркаса.

Показано, что модификация ХСПЭ низкоокисленным атактическим полипропиленом позволяет увеличивать содержание эпоксидного олигомера ЭД-20 в композициях ХСПЭ, регулировать процессы отверждения и получать материалы, обладающие высокими прочностными и адгезионными свойствами при сохранении химической стойкости.

**Практическая значимость.** Получены материалы различного функционального назначения. Адгезионные и прочностные свойства этих материалов можно изменять в широких пределах за счёт варьирования содержания модифицирующих систем и добавок различной природы. Показанная возможность увеличения содержания ЭД-20 в композициях ХСПЭ открывает перспективы создания покрытий с высокими адгезионными и прочными характеристиками и хорошими технологическими свойствами. Разработанные огнезащитные покрытия имеют прочное адгезионное соединение с подложкой, которое сохраняется не только в процессе горения, но и после его прекращения, при этом отсутствие отслаивания позволяет эффективно препятствовать дальнейшему распространению пламени.

**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 отвердителей были использованы различные амины: полиэтиленполиамин (ПЭПА), этилендиаминметилфенол (АФ-2), ароматический амин, модифицированный третичным амином, марки Этал-45, а также  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисилан (АГМ-9).

При получении атмосферостойких материалов в качестве модификаторов для ХСПЭ были использованы кремнийорганические соединения: продукт частичного гидролиза тетраэтоксисилана ЭТС-40, дигидроксиполидиметилсилоксан (СКТН), олигомерные титаносилоксаны - продукты взаимодействия тетрабутоксититана (ТБТ) и дифенилсиландиола (ДФСД), взятых в различных соотношениях.

Для создания огнезащитных материалов использовали: пентаэритрит (2,2-диметил-1,3-пропандиол), факор (полиаммонийфосфат), диаммонийфосфат, меламин (2,4,6-триамино-1,3,5-триазин), карбамид (амид угольной кислоты), гидроксид алюминия, окисленный графит.

При получении химстойких покрытий на основе ХСПЭ и эпоксидного олигомера ЭД-20 (ГОСТ 10587-87) в качестве модификатора использовали низкоокисленный атактический полипропилен (ТУ 2211-022-02069318-04).

Композиции на основе ХСПЭ готовили смешением компонентов с использованием бисерной мешалки. Получение образцов для испытаний (пленок) осуществляли методом полива из раствора.

Реологические свойства оценивали методом ротационной вискозиметрии на вискозиметре РВ-8. Параметры сшитой структуры изучали на приборе Догадкина.

Адгезионные характеристики, прочность и относительное удлинение при разрыве, водопоглощение оценивали по стандартным методикам.

Краевой угол смачивания определяли при помощи катетометра КМ-6 методом покоящейся капли.

ИК-спектроскопические исследования проводили на спектрофотометре НІТАСНІ в области от 4000 до 400 см<sup>-1</sup>.

Определение адсорбции ХСПЭ на вводимых добавках осуществляли статическим методом с помощью фотокалориметра «Spekol».

О процессах, происходящих при формировании титаносилоксанов, судили по данным газохроматографического анализа и йодометрического титрования.

В работе были определены огнезащитные характеристики материалов - предел распространения горения (ГОСТ 12176-89), коэффициент вспучивания, адгезионная стойкость в открытом пламени и после обжига (ГОСТ 12176-89), термическая стойкость (НПБ 238-97).

**Объем работы.** Диссертация состоит из введения, литературного обзора, характеристики объектов и методов исследования, экспериментальной части, состоящей из трех глав, общих выводов, списка литературы из 117 наименований. Работа изложена на 115 страницах, содержит 22 рисунка и 21 таблицу.

### Результаты и их обсуждение.

#### 1. Исследование процессов модификации ХСПЭ и создание материалов с улучшенной атмосферостойкостью

Наиболее эффективным и экономически целесообразным способом защиты различных поверхностей и конструкций от разрушения под влиянием факторов окружающей среды является создание специальных защитных покрытий, в качестве основы для которых широко применяют ХСПЭ. Для улучшения его влагостойкости, стойкости к УФ-облучению, повышения прочностных характеристик целесообразно использовать модификаторы на основе кремнийорганических соединений различной природы и функциональности благодаря ряду их ценных свойств: гидрофобности, термо-, морозо-, свето- и атмосферостойкости. В работе было исследовано влияние кремнийорганических соединений на процессы структурирования и свойства ХСПЭ с целью получения атмосферостойких покрытий.

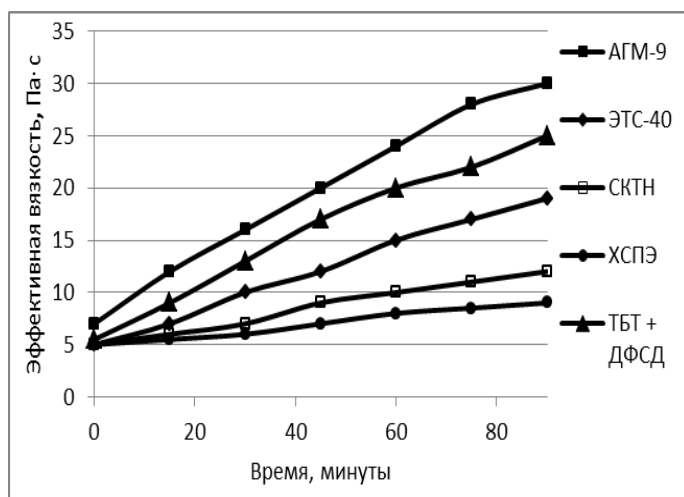


Рис.1 Зависимость вязкости растворов ХСПЭ от времени структурирования

Методом ротационной вискозиметрии получены кривые изменения вязкости растворов ХСПЭ, содержащих 1 масс.% кремнийорганических модификаторов, от времени структурирования (рис. 1).

Как видно из рис. 1, наиболее интенсивно вязкость нарастает в системах с АГМ-9, олигомерными титаносилоксанами (которые были получены при взаимодействии ТБТ и ДФСД) и ЭТС-40. Это, вероятно, связано с возможностью реакции между сульфохлоридными группами ХСПЭ и алкоксильными группами модификаторов. Наибольшая скорость нарастания вязкости наблюдается в системах, содержащих

модификатор АГМ-9, в составе которого, помимо алкоксильных, имеется первичная аминогруппа, способная вступать в реакцию с сульфохлоридными группами ХСПЭ при комнатной температуре с образованием сульфонамидных связей. Известно, что в результате взаимодействия ТБТ иДФСД происходит образование олигомерных титаносилоксанов, содержащих связи  $\equiv\text{Si-O-Ti}\equiv$ . Исходные вещества в данной работе были взяты в соотношении, позволяющем сохранить буюксильные группы у атома титана. В табл. 1 представлены свойства полученных плёнок ХСПЭ с различными модификаторами.

Таблица 1

## Свойства модифицированного ХСПЭ

Модификатор, 1 масс.%	Прочность при разрыве, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Водопоглощение, %
Без модификатора	1,5	2000	3,5
ЭТС-40	2,8	1200	1,1
СКТН	1,7	1300	1,1
АГМ-9	3,5	1700	1,7
ТБТ:ДФСД	3,0	1000	1,1

Как видно, наиболее заметное увеличение прочности также наблюдается в системах, содержащих АГМ-9 и ТБТ:ДФСД. Исследование полученных плёнок на приборе Догадкина показало, что сшитая структура образуется только в тех образцах, которые содержат АГМ-9. Оценку изменения параметров образующейся в процессе отверждения сетки проводили по данным равновесного набухания образцов с различным содержанием АГМ-9. Установлено (табл.2), что процесс отверждения при комнатной температуре проходит полностью в течение 10 суток.

Таблица 2

## Структурные параметры пространственной сетки плёнок ХСПЭ при различном содержании АГМ-9

Содержание АГМ-9 в композиции, масс.%	Жизнеспособность, мин.	Молекулярная масса между узлами сетки, $10^3$ , г/моль
1,0	80	2,2
1,5	60	2,1
2,0	40	2,0
3,0	30	1,9

Увеличение количества АГМ-9 с 1 до 3 масс.% приводит к уменьшению молекулярной массы отрезка цепи между узлами сетки с  $2,2 \cdot 10^3$  до  $1,9 \cdot 10^3$  г/моль. Наиболее целесообразным является введение АГМ-9 в количестве 1 масс.%, поскольку жизнеспособность композиции при этом максимальна.

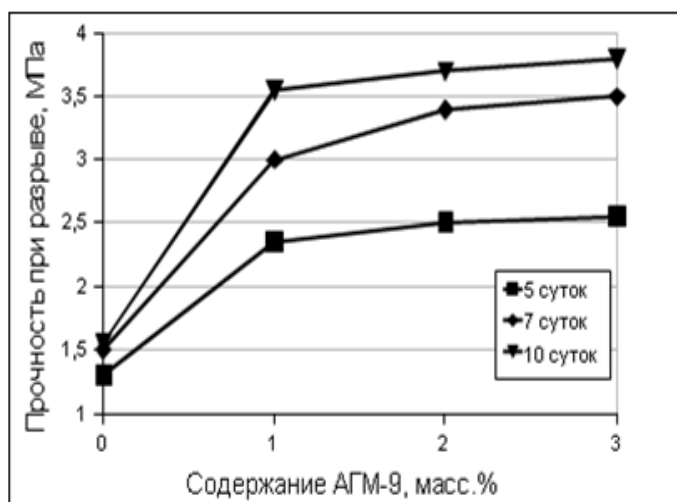


Рис.2. Зависимость прочности при разрыве плёнок ХСПЭ от содержания АГМ-9

Как видно из рис. 2, введение 1 масс.% АГМ-9 является достаточным, так как дальнейшее увеличение его содержания не приводит к существенному повышению прочности пленок при разрыве.

Одним из недостатков ХСПЭ является его быстрое старение под действием УФ-облучения. Известно, что в качестве стабилизатора при фотостарении полимеров эффективен тетрабутоксититан, так как он способен подавлять рост числа свободных радикалов в процессе фотоокисления. В данной работе оценивали влияние олигомерных титаносилоксанов на стойкость ХСПЭ к УФ-облучению. О действии УФ-облучения на ХСПЭ судили по изменению деформационно-прочностных свойств.

Таблица 3

### Влияние УФ-облучения на деформационно-прочностные свойства ХСПЭ

Состав	Прочность при разрыве, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Прочность при разрыве, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %
	До облучения		После 20 часов УФ-облучения	
1. ХСПЭ	3,5	1700	1,9	500
2. ХСПЭ + 1% [ТБТ:ДФСД 5:1]	3,7	1450	3,7	1200
4. ХСПЭ + 1% [ТБТ:ДФСД 2,5:1]	3,5	1600	3,3	1150
5. ХСПЭ + 1% [ТБТ:ДФСД 1:1]	4,0	1800	3,6	935
6. ХСПЭ + 1% [ТБТ:ДФСД 1:2]	4,2	1625	4,1	1050



Установлено (табл. 3), что титаносилоксаны оказывают стабилизирующее действие на ХСПЭ при УФ-облучении. Это, очевидно, связано с присутствием в их структуре ароматических звеньев, которые могут акцептировать алкильные и перекисные радикалы. Исходя из полученных данных, было выбрано оптимальное с точки зрения сохранения показателей материала соотношение ТБТ:ДФСД, равное 5:1 (регулирующая система, РС). Для получения сшитой структуры во всех образцах был использован АГМ-9.

Таким образом, в результате проведенных исследований было показано, что регулирующая система на основе продуктов взаимодействия ТБТ и ДФСД является эффективным модификатором для ХСПЭ при получении атмосферостойких материалов и покрытий, в частности для защиты бетона.

В табл. 4 приведены характеристики полученных на основе разработанного состава покрытий.

Таблица 4

## Свойства покрытий на основе модифицированного ХСПЭ

Состав покрытия	Водопоглощение, %	Паропроницаемость, мг/м·час·Па	Степень отверждения, %	
			до облучения	после 20 часов облучения
ХСПЭ	3,5	0,42	-	-
ХСПЭ+АГМ-9	1,7	0,11	73	71
ХСПЭ+АГМ-9 +РС	0,7	0,04	84	85

Благодаря образованию более плотной сетки химических связей в данных материалах удается максимально снизить их водопоглощение, а достаточно высокая паропроницаемость позволяет использовать их для защиты железобетонных конструкций. Испытания образцов покрытий по бетону показали, что разработанный материал обладает высокой адгезией к защищаемой поверхности; после выдержки образцов в парах серной кислоты не наблюдается изменения их массы, внешнего вида и отслаивания покрытий от поверхности бетона.

Таким образом, учитывая весь комплекс проведенных исследований, для защиты железобетонных конструкций можно рекомендовать отверждающийся состав с

улучшенной атмосферостойкостью на основе ХСПЭ и регулирующей системы (ТБТ:ДФСД – 5:1).

## **2. Разработка огнезащитных материалов на основе ХСПЭ**

Одним из ценных свойств ХСПЭ является его пониженная горючесть, что создает предпосылки к разработке на его основе огнезащитного интумесцентного (вспучивающегося) материала для защиты кабелей. Огнезащитное действие покрытия основано на вспучивании нанесенного состава при воздействии высоких температур и образовании термоизоляционного слоя.

Для достижения вспучивания необходимо одновременное протекание двух процессов: образования углеродного каркаса и разложения газообразователей. Известно, что при термической деструкции ХСПЭ в структуре этого полимера появляются транс-олефиновые связи  $-C=C-$ , благодаря чему происходит сшивание. Кроме того, при воздействии на ХСПЭ высоких температур могут образовываться циклические структуры. Оба эти процесса приводят к формированию при горении ХСПЭ углеродного каркаса. Эффективными добавками в огнезащитных системах являются многоатомные спирты (в работе был применен пентаэритрит), при взаимодействии которых с фосфорной кислотой также формируется углеродный каркас. Фосфорная кислота, в свою очередь, образуется при разложении использованных в работе диаммоний- и полиаммонийфосфата (факора). В качестве газообразователей использовали меламина и карбамид. При их разложении образуются негорючие газы, снижающие скорость горения и способствующие вспучиванию материала.

Критерием оценки совместимости добавок и ХСПЭ была выбрана Гиббсовская адсорбция полимера в растворе на добавках (рис. 3). Оценка адсорбции позволяет судить о взаимодействии в системе полимер-добавка, которое оказывает влияние на физико-механические и эксплуатационные свойства огнезащитного материала.

Как видно из рис.3, наибольшая адсорбция наблюдается на пентаэритрите, вероятно, за счёт возможного взаимодействия его гидроксильных групп с сульфохлоридными группами ХСПЭ. Адсорбция на полиаммонийфосфате больше по сравнению с диаммонийфосфатом. В огнезащитном материале при распаде полиаммонийфосфата в присутствии пентаэритрита происходит выделение азота и

воды, возможно фосфорилирование пентаэритрита, сшивание ХСПЭ, а также протекание карбонизации с образованием коксовой структуры.

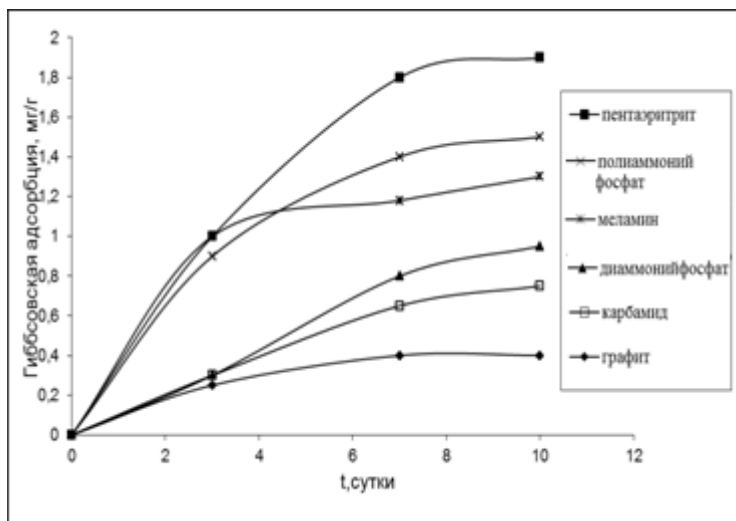


Рис. 3. Изотермы Гиббсовской адсорбции ХСПЭ на добавках

Для использованных систем были определены следующие характеристики: предел распространения пламени, коэффициент вспучивания, адгезия к подложке после обжига, термическая стойкость.

Предел распространения пламени определяли на полосках полученного огнезащитного материала, остальные характеристики — на стальных подложках, покрытых огнезащитным материалом.

Наиболее эффективными оказались добавки с более высокой температурой разложения (факор и меламина). Их применение позволяет достигать более заметного повышения термической стойкости материала и снижения предела распространения пламени.

Присутствие меламина приводит к усилению огнезащитных свойств материала, вероятно, благодаря тому, что его пиролиз протекает с эндотермическим эффектом за счет испарения негорючих газообразных продуктов (воды, азота, диоксида углерода), что способствует вспениванию. В системе также может протекать реакция фосфорилирования меламина.

Как показали исследования, для получения устойчивого вспученного слоя покрытия необходимо, чтобы в системе присутствовал окисленный графит. По-видимому, в данном случае происходит формирование углеродного каркаса при температуре разложения меламина, что и обеспечивает вспучивание. Введение гидроксида алюминия способствует улучшению адгезии покрытия к стальной подложке. На основании проведенных исследований оптимальным был выбран следующий состав: ХСПЭ, комплекс добавок (пентаэритрит, факор, меламина, взятые

в соотношении 1:3:1) - 40 масс.%, окисленный графит – 4 масс.%, гидроксид алюминия – 6 масс.%, АГМ-9 – 1 масс.% (табл. 5).

Таблица 5

#### Характеристики огнезащитного материала

Предел распространения пламени (в течение 2 минут), мм	Коэффициент вспучивания	Адгезия покрытия после воздействия пламени	Термическая стойкость, мм
34	9	без отслаивания	1,1

Разработанный состав удовлетворяет требованиям пожарной безопасности, предъявляемым к огнезащитным материалам по пределу распространения пламени. Был определен предел распространения открытого пламени на кабеле, покрытом данным огнезащитным материалом, который составил 1,5 м в течение 40 минут, что также соответствует нормам пожарной безопасности.

Прочное адгезионное соединение покрытия с подложкой, которое сохраняется не только в процессе горения, но и после его прекращения, отсутствие его отслаивания позволяет эффективно препятствовать дальнейшему распространению пламени. Полученный композиционный материал может быть использован как огнезащитное покрытие для строительных конструкций и кабельных силовых линий.

### **3. Получение интерполимерных материалов на основе смесей ХСПЭ и эпиксидного олигомера ЭД-20 с целью создания кислотостойких защитных покрытий**

В последнее время особый интерес представляют работы по совмещению ХСПЭ с другими полимерами. Таким образом можно получать так называемые интерполимерные материалы, обладающие свойствами обоих полимеров, входящих в их состав, а иногда и достигать синергетического эффекта.

Целью данного этапа работы было получение покрытия на основе ХСПЭ для защиты металлоконструкций от воздействия паров серной кислоты. ХСПЭ, благодаря практически полной насыщенности своей структуры и наличию хлора, обладает очень высокой кислотостойкостью. Для улучшения адгезии к различным подложкам в композиции на основе ХСПЭ вводят эпиксидные олигомеры, в присутствии которых происходит взаимодействие эпиксидных групп с сульфохлоридными

группами, сопровождающееся разрывом эпоксидного кольца. Это способствует стабилизации ХСПЭ и получению конечных продуктов с повышенными физико-механическими свойствами и улучшенной адгезией к различным подложкам.

Важной задачей при получении совместных систем является подбор подходящего отвердителя, который был бы эффективен для обоих совмещаемых полимеров и обеспечивал образование единой пространственной структуры. В работе было проведено комплексное исследование влияния на структуру, технологические и эксплуатационные свойства ХСПЭ отвердителей аминного типа, которые часто используются для эпоксидных олигомеров: АФ-2 (этилендиаминотетрагидрофенол), ПЭПА (полиэтиленполиамин), Этал-45. Исследования реологических свойств (рис. 4) и расчет структурных параметров систем показали, что наибольшей структурирующей способностью обладает аминотетрагидрофенольный отвердитель АФ-2. Вероятно, это происходит за счет полярного фенольного гидроксильного гидроксила, который играет роль катализатора. При этом возможно усиление межмолекулярного взаимодействия в системе, что облегчает взаимодействие реакционноспособных групп. Однако, существенным недостатком данной системы является её малая жизнеспособность.

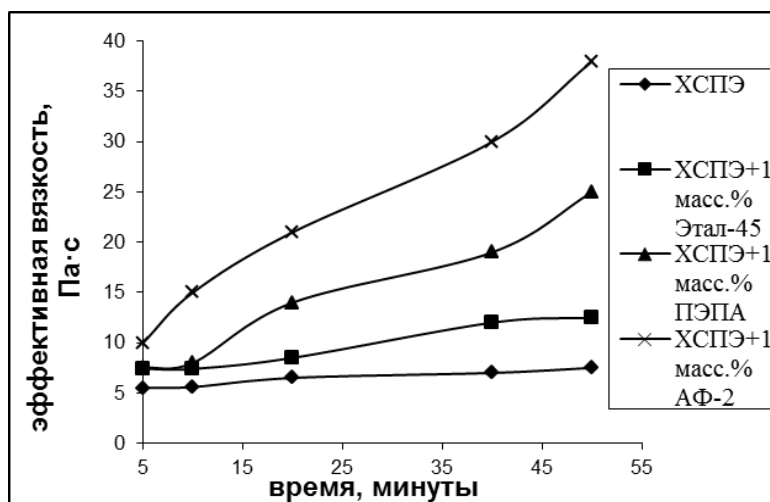


Рис.4. Зависимость эффективной вязкости растворов ХСПЭ, содержащих аминные отвердители, от времени отверждения. Как видно из рис. 4, в системе, содержащей ПЭПА, структурирование ХСПЭ происходит с меньшей

скоростью. Это можно объяснить тем, что первичные аминогруппы расходуются полностью, а взаимодействие вторичных групп затруднено. Полимер формируется из линейных фрагментов, образующих узлы пониженной функциональности.

Этал-45 представляет собой продукт взаимодействия м-фенилендиамина с салициловой кислотой и третичным амином. Салициловая группа активизирует

аминогруппу, благодаря этому происходит усиление межмолекулярного взаимодействия.

Таблица 6

## Характеристики композиций ХСПЭ с различными отвердителями

Отвердитель	Время жизнеспособности композиции, минуты	Молекулярная масса отрезков между узлами сетки, $10^3$ , г/моль	Прочность при разрыве, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %
ПЭПА	60	3,7	2,5	900
АФ-2	35	1,5	4,0	400
Этал-45	55	2,1	3,1	800

В табл. 6 приведены основные характеристики композиций ХСПЭ, содержащих аминные отвердители. Оценку структурных параметров и деформационно-прочностных свойств полученных пленок проводили после отверждения образцов в течение 14-16 суток.

Таким образом, установлено, что применение АФ-2 приводит к достижению более высоких, по сравнению с другими отвердителями, показателей пленок. Однако, при использовании этого отвердителя наблюдается невысокая жизнеспособность композиций. Для дальнейших исследований был выбран отвердитель Этал-45, являющийся более технологичным по сравнению с другими использованными отвердителями. Было показано, что применение Этал-45 позволяет снизить водопоглощение, улучшить деформационно-прочностные характеристики ХСПЭ (табл.7).

Таблица 7

## Влияние ЭД-20 на характеристики композиций ХСПЭ

Система	Время жизнесп., мин.	Прочн.при разрыве, МПа	Относит. удл.при разрыве,%	Адгез. прочн. к стальной подлож., МПа	Водопоглощение., %
ХСПЭ	60	1,5	1100	1,3	3,5
ХСПЭ+Этал-45	55	3,1	800	1,2	1,5
ХСПЭ+ЭД-20+Этал-45	40	8,3	650	5,3	0,6

На основе ХСПЭ, ЭД-20 и Этал-45 были получены композиции с различным содержанием эпоксидного олигомера. В табл. 7 представлены основные свойства состава, содержащего 30 масс.% ЭД-20. Такое количество ЭД-20 обеспечивает

достижение наиболее высоких показателей пленок, не снижая при этом жизнеспособность композиций.

Дальнейшее повышение содержания ЭД-20 приводит к снижению прочности систем и времени их жизнеспособности. При содержании эпоксидного олигомера более 30 масс.% в системе с аминным отвердителем происходит расслаивание ее на две фазы, что, вероятно, связано с различной скоростью реакций отверждения ХСПЭ и ЭД-20.

С целью получения интерполимерных материалов, обладающих повышенной прочностью, жёсткостью и адгезией к металлам в некоторых случаях требуется введение большего количества ЭД-20. Было предложено вводить в систему модификатор, влияющий на скорость взаимодействия основных её компонентов с отвердителем и улучшающий их совместимость в процессе формирования пространственной структуры. В качестве такого модификатора в работе использовали низкоокисленный атактический полипропилен (НОАПП), являющийся побочным продуктом производства полипропилена. Результаты ИК-спектроскопии показали, что окисленный атактический полипропилен имеет функциональные группы, способные взаимодействовать с сульфохлоридными группами ХСПЭ.

Для оценки совместимости компонентов данных композиций готовили 20%-ный раствор в толуоле смеси ХСПЭ:ЭД-20:НОАПП (1:1:0,02). Такой раствор хранится в течение года, сохраняя при этом однородность, без расслаивания и гелеобразования.

При добавлении НОАПП удалось получить технологичные композиции с соотношением ХСПЭ:ЭД-20 до 1:1. Введение НОАПП в композиции на основе ХСПЭ и ЭД-20 позволяет повысить их жизнеспособность в среднем в полтора раза (до 60-80 минут). По-видимому, данный эффект происходит благодаря тому, что сульфохлоридные группы ХСПЭ в присутствии аминов могут взаимодействовать с гидроксильными группами НОАПП. Кроме того, введение НОАПП способствует ускорению отверждения композиций в присутствии аминов при комнатной температуре.

Проведена оценка влияния НОАПП на кислотостойкость композиций на основе ХСПЭ и ЭД-20. Исследования показали, что при хранении в концентрированной серной кислоте в течение 3 месяцев образцы пленок практически не изменяют своих

прочностных свойств, также не изменяется их масса и внешний вид. Образцы покрытий, нанесенных на стальные пластинки, после выдержки в кислоте также сохранили первоначальный вид, не происходило их отслаивания от подложки.

Разработанные покрытия на основе ХСПЭ, ЭД-20 и модификатора НОАПП обладают высокими прочностными и адгезионными свойствами, удобны в обращении, устойчивы к действию серной кислоты и могут быть использованы для защиты металлоконструкций и оборудования.

### **Практическое использование результатов работы.**

На основе ХСПЭ были разработаны атмосферо- и химстойкие покрытия различного функционального назначения. Применение покрытий для защиты бетонных конструкций, эксплуатируемых на открытом воздухе, показало высокую стабильность их характеристик и стойкость при воздействии УФ-облучения. Применение разработанных интумесцентных (вспучивающихся) материалов для защиты металло- и железобетонных конструкций показало, что они обладают огнезащитными свойствами и удовлетворяют требованиям пожарной безопасности. Установлено, что разработанные материалы для защиты металлоконструкций обладают высокими адгезионными характеристиками и не изменяют своих свойств при длительной эксплуатации в условиях агрессивных сред.

Разработанные составы прошли испытания на предприятиях химической и кабельной промышленности и дали положительные результаты.

### **Выводы.**

1. Разработаны композиционные материалы функционального назначения на основе модифицированного ХСПЭ, обладающие комплексом улучшенных свойств: повышенной адгезионной прочностью, прочностными и технологическими характеристиками, огнезащитными свойствами и устойчивостью к действию факторов окружающей среды.
2. Исследованы процессы формирования сетчатых структур в ХСПЭ в присутствии кремнийорганических и аминных отвердителей. Показано, что в зависимости от природы используемых отвердителей происходят изменения структурных характеристик сетчатого полимера и улучшение его физико-механических показателей.



3. Установлено, что олигомерные титаносилоксаны являются эффективным модификатором структуры и свойств ХСПЭ при создании атмосферостойких покрытий. Их применение позволяет повысить деформационно-прочностные свойства и обеспечивает высокую стабильность эксплуатационных характеристик при УФ-облучении.
4. Разработаны огнезащитные интумесцентные материалы на основе модифицированного и наполненного ХСПЭ. Показано, что применение комплекса добавок: полиаммонийфосфата, пентаэритрита, меламина и окисленного графита, - позволяет создавать углеродный каркас и обеспечивает возможность применения ХСПЭ для защиты металлоконструкций и кабелей.
5. Разработаны составы на основе ХСПЭ и эпоксидного олигомера, имеющие повышенные прочностные и адгезионные характеристики, хорошие технологические свойства. Данные составы могут быть использованы в качестве кислотостойких защитных покрытий. Установлено, что введение в состав ХСПЭ низкоокисленного атактического полипропилена, обладающего высоким химическим сродством к компонентам системы, дает возможность получать материалы с соотношением ХСПЭ:ЭД-20 до 1:1.
6. Показана возможность применения материалов различного функционального назначения на основе модифицированного ХСПЭ в качестве атмосферостойких, огнезащитных покрытий при сохранении высокой химической стойкости и прочности. На предприятии ООО «Экополимеры» проведены работы по испытанию листовых материалов покрытиями на основе модифицированного ХСПЭ, которые дали положительные результаты.. Разработанные материалы были рекомендованы предприятием ФГУП «Управление охраны пожарной безопасности» для комплексных натурных испытаний.

#### **Список опубликованных работ по теме диссертации.**

1. Калинина Н.К., Костромина Н.В., Осипчик В.С. Способы повышения химической стойкости композиционных материалов на основе эпоксидных олигомеров // Успехи в химии и химической технологии: Сборник научн. тр. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева.- 2007.- Т. XXI. - № 5.- С.60-64.

2. Калинина Н.К., Ака 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.М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. - 2009.- Т.ХХIII.- №5.-С.44-47.
3. Калинина Н.К., Костромина Н.В., Олихова Ю.В., Осипчик В.С. Материалы на основе модифицированного хлорсульфированного полиэтилена с улучшенными эксплуатационными свойствами // Пластические массы.- 2010.-№3.- С.40-42.
4. Калинина Н.К., Костромина Н.В., Олихова Ю.В., Осипчик В.С. Атмосферостойкие модифицированные материалы на основе хлорсульфированного полиэтилена // Пластические массы.-2010.- №4.-С.12-14.
5. Калинина Н.К., Осипчик В.С., Костромина Н.В. Способы регулирования свойств материалов на основе хлорсульфированного полиэтилена // Энциклопедия инженера-химика.-2010.- № 10.-С.14-18.
6. Калинина Н.К., Ака Со, Костромина Н.В., Осипчик В.С. Самозатухающие композиции на основе модифицированного хлорсульфированного полиэтилена // Энциклопедия инженера-химика.-2010.- № 10.-С.29-33.
7. 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. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева.- 2010.- Т.ХХIV.- №4.- С.66-71.
8. 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 конф. – Воронеж, 2010.- С.208-210.
9. Калинина Н.К., Аркар Со, Мишкин С.И., Костромина Н.В., Осипчик В.С. Атмосферостойкие композиционные материалы на основе хлорсульфированного полиэтилена, модифицированного кремнийорганическими и металлоорганическими соединениями // Пластические массы.- 2010.- № 10.- С.20-24.