

УДК 541.64:547.425

**МОДИФИКАЦИЯ ГЕРМЕТИКОВ НА ОСНОВЕ
ПОЛИСУЛЬФИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ**

Минкин В. С., Аверко-Антонович Л. А.,
Кирпичников П. А., Суханов П. П.

Обзор

Показаны перспективные способы модификации полисульфидных олигомеров и композиций на их основе различными классами реакционноспособных олигомеров: непредельными полимеризационноспособными олигомерами, олигоэпоксидами, уретанами, полимерными комплексами. Приведены оригинальные экспериментальные данные о механизме модификации, полученные методами ЯМР ^1H - и ^{13}C -спектроскопии.

В различных отраслях народного хозяйства все большее применение находят полимерные клеи, герметики, уплотнительные компаунды. Среди них особое положение занимают полисульфидные олигомеры (ПСО), которые отверждаются без нагревания и в зависимости от рецептуры композиции образуют материалы, предназначенные для авиационной, машино- и судостроительной, электротехнической и строительной индустрии [1–6].

К числу недостатков материалов на основе ПСО относятся невысокая адгезия к металлам, недостаточная износостойкость (а в некоторых случаях и твердость), высокая остаточная деформация при сжатии и ее быстрое накопление под действием нагрузки [4–6].

Эти недостатки могут быть преодолены модификацией ПСО. При этом одновременно достигается снижение себестоимости композиций и доли дефицитного ПСО в составе герметика. Выбор модификаторов диктуется в основном их способностью к отверждению или блок-сополимеризации с ПСО. Для решения этих задач применяется, например, физическая модификация [7] – введение активных и (или) инертных наполнителей, в том числе с предварительной обработкой их химическими реагентами или иным способом [6], физико-химическая обработка поверхности субстрата (обезжикивание, использование подслоев различного состава) [4], введение в состав полисульфидных композиций пластификаторов, поверхностно-активных веществ, химически не взаимодействующих с ПСО [6].

Однако эти приемы, как правило, не дают значительных результатов, а в случае применения пластификаторов (особенно термодинамически не совместимых с ПСО) не исключено их выпотевание в процессе эксплуатации. Поэтому более эффективна химическая модификация [8], призванная улучшить, а в некоторых случаях и заменить традиционные способы и материалы.

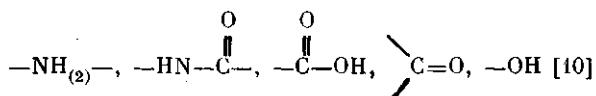
Идея заключается во введении реагентов, химически взаимодействующих с ПСО или субстратом и создающих условия, благоприятные для адгезионного контакта на границе раздела ПСО – субстрат. Последнее обстоятельство представляется достаточно существенным, поскольку все известные теории адгезии положительно оценивают влияние оптимальной молекулярной подвижности адгезива, концентрации полярных добавок и химических связей на поверхность раздела адгезив – субстрат [9–12]. Наиболее перспективны в этом отношении олигомеры с реакционноспособными функциональными группами. Этому в основном и посвящен настоящий обзор.

МОДИФИКАЦИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Принято считать, что все известные химические модификаторы взаимодействуют с ПСО по поликонденсационному или по полимеризационному механизму. Если в первом случае происходит замещение водорода группы HS, то в реакциях полимеризации может участвовать как концевая группа, так и серные мостики макромолекул, способные при гомолизе генерировать свободные радикалы, а при гетеролитическом распаде — активные макроионы. Маршрут, по которому происходит реальный распад, диктуется внешними условиями.

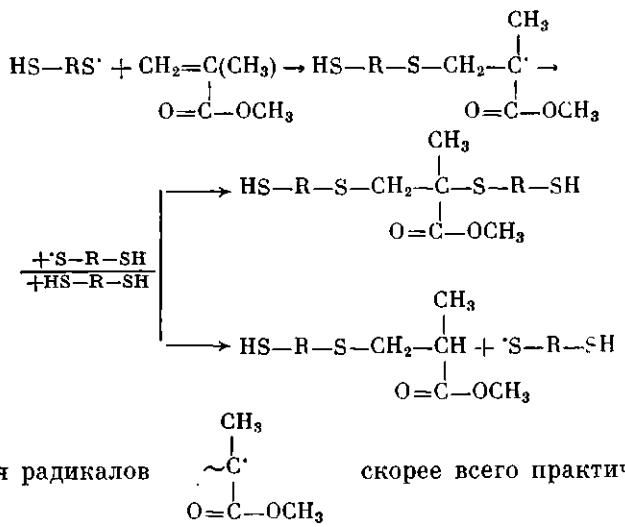
Модификация непредельными соединениями основана на использовании межцепных процессов в ПСО, в ходе которых образуются достаточно подвижные и устойчивые частицы ($\sim RS'$, $\sim RS^+$, $\sim RS^-$), способные атаковать непредельные связи.

В литературе имеются данные о сополимеризации ПСО с непредельными соединениями в присутствии пероксидов и гидропероксидов [13], а также путем межцепных обменных процессов с различными ненасыщенным серосодержащими каучуками и олигомерами [14–21]. Однако в последнем случае обычно не улучшаются свойства отверженных материалов. Повышение адгезии композиций происходит при совмещении ПСО с веществами-носителями адгезионно-активных групп, например



Такие группы могут участвовать в донорно-акцепторном или ковалентном взаимодействии с ПСО, а также с оксидами металлов на поверхности субстрата, что способствует повышению адгезионной прочности композиций [9, 22].

В этой связи заслуживают внимания (ввиду общности полученных результатов) работы [23, 24], в которых изучен механизм взаимодействия ПСО с производными метакриловой кислоты — метилметакрилатом (ММА) и этиленгликольдиметакрилатом (ЭГДМА). Взаимодействие ПСО с производными метакриловой кислоты при повышенных температурах — радикальная реакция с относительно короткой длиной цепи, приводящая к образованию олигомеров с концевыми реакционноспособными группами HS. При этом наблюдается небольшое снижение функциональности получаемых молекул, связанное с реакциями переноса цепи через ПСО



Рекомбинация радикалов

скорее всего практически исключ-

чена по стерическим причинам.

Таким образом, модификация полисульфидных олигомеров ММА и ЭГДМА приводит к образованию олигомеров с концевыми меркаптогруппами, способными к окислению. При взаимодействии ПСО с ненасыщенным

ными соединениями получены герметизирующие и заливочные композиции с высокой адгезией к стеклу и металлу [25]. Кроме того, введение небольших количеств (1–10 вес.ч.) ММА и ЭГДМА в состав герметика заметно повышает прочность и снижает относительное удлинение вулканизатов [26].

Низкомолекулярные модификаторы могут вызвать усадку композиций при отверждении. В связи с этим практический интерес представляют соответствующие олигомеры, в частности ОЭА [27, 28]. Сочетание в промышленных ОЭА различных типов акриловых радикалов и олигоэфирных блоков дало возможность широко варьировать их свойства, в частности функциональность, которая в большинстве случаев $\gg 2$. Модификация ПСО олигоэфиролактами открывает перспективы создания новых типов герметиков, обладающих уникальным комплексом свойств. Известные ОЭА по эффективности воздействия на адгезию полисульфидных герметиков располагаются следующим образом:

7-1, 7-20>ТМГФ-11>ТГМ-3 [19]

В отличие от мономерных соединений метакриловой природы, смешение ПСО с ТГМ-3 или 7-20 приводит к их хемическому взаимодействию только при повышенных температурах, причем известно [29], что и в данном случае раскрывается не более половины двойных связей. При этом конечный продукт взаимодействия ПСО с ОЭА является, по-видимому, смесью полимеров [19, 29]: ПСО, модифицированный ОЭА и содержащий концевые группы HS; не вступивший в реакцию ОЭА; исходный ПСО.

Для практического использования таких модифицированных композиций необходимо снизить долю ОЭА, не вступившего во взаимодействие с ПСО, поскольку наличие свободного ОЭА приводит к нестабильности свойств материалов: с повышением температуры указанные герметики утрачивают эластичность. Поэтому в настоящее время ведется поиск эффективных активаторов взаимодействия ПСО и ОЭА.

В последние годы получили развитие работы по синтезу полимерных комплексов на основе кислот акрилового ряда и ϵ -капролактама, которые используются для модификации полимеров общего назначения, а также для создания клеевых композиций [30, 31].

Комплексы получают в растворах или в массе при 50–70° радикальной полимеризацией акриловой или метакриловой кислот в присутствии ϵ -капролактама (КЛ).

Принято считать, что присутствие ϵ -капролактама приводит к пластификации системы благодаря разрушению сильных внутри- и межмолекулярных водородных связей, придающих хрупкость чистым поликислотам, имеющим парафиноподобную консистенцию. В результате полимерные комплексы при нормальных условиях представляют собой вполне технологичные водорастворимые вязкие жидкости или желеподобные образования, способные в свою очередь к пластифицирующему воздействию на полимерные системы.

Таблица 1
Физико-механические показатели вулканизатов ПСО, модифицированных полимерных комплексов (3 вес. ч.) и компонентами для их синтеза

Модификатор	M_{100}	σ_p	$L, \%$	$t, \%$	$A, \text{кН/м}$	$H, \text{ усл. ед.}$
	МПа					
ПМАК – КЛ *	1,90	3,15	310	4	4,78	62
ПАК – КЛ **	1,65	2,94	300	4	4,50	60
(М)АК	1,22	2,0	290	8	3,0	58
КЛ	1,30	2,08	280	8	2,10	56
Герметик У-30 МЭС-5	1,30	1,94	215	8	2,0	48

* Комплекс полиметакриловая кислота — ϵ -капролактам.

** Комплекс полиакриловая кислота — ϵ -капролактам.

Состав и свойства комплексов меняются в зависимости от соотношения кислоты: лактам в реакционном объеме. Во всяком случае ММ (до $\bar{M}_n \sim 10^5$) и вязкость регулируются условиями проведения процесса. Акриловые кислоты являются ионогенными мономерами, и их полимерные комплексы в определенной степени сохраняют это свойство [32–34]. Отсюда следует, что в образовании адгезионных контактов с участием комплексов не последняя роль должна принадлежать ионным и координационным связям металла с активными группами комплекса.

В качестве возможных модификаторов полисульфидных герметиков и композиций ПСО с эпоксидной смолой был опробован целый ряд полимерных комплексов различного состава. Оказалось, что оптимальное воздействие на данные герметизирующие композиции оказывают комплексы, полученные радикальной полимеризацией в водном растворе при эквимольном соотношении исходных компонентов. Характерно, что введение полимерных комплексов в состав герметика более эффективно, чем каждого из его компонентов в отдельности (табл. 1).

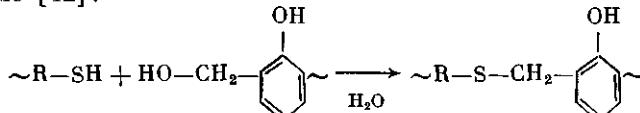
МОДИФИКАЦИЯ ОЛИГОМЕРАМИ С КОНЦЕВЫМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

Модификация ПСО олигомерами с концевыми функциональными группами базируется на взаимной химической активности меркаптогруппы и реакционноспособных центров соответствующих олигомеров. Кроме того, значительная величина энергии когезии используемых для этой цели соединений оправдывает их выбор в качестве модификаторов полисульфидных эластомеров.

Необходимым условием эффективной модификации ПСО различными смолами является химическое взаимодействие между компонентами. Так, при их механическом смешении с ПСО образуются микрогетерогенные двухфазные системы [35, 36]. Вулканизаты на основе таких композиций имеют низкие физико-механические показатели. Поэтому более целесообразно использовать для модификации маточные смеси или олигомерные продукты. При этом возможно по крайней мере временное (до вулканизации) совмещение ПСО с жидкими смолами без обязательного химического взаимодействия, в результате чего после вулканизации смеси образовавшаяся сетчатая система способна сохранять монолитность на макроскопическом уровне вследствие диффузионных ограничений.

При смешении ПСО с эпоксидными, полиэфирными или фенолформальдегидными смолами [37–41] достигается высокая адгезия к алюминию, стали, олову; при этом заметно увеличивается стойкость к растворителям.

Образование маточной смеси ПСО с фенолформальдегидной смолой (ФФС) протекает при повышенных температурах, по-видимому, по следующей схеме [42]:



Предполагается, что в качестве реакционноспособной группы ФФС (резольная 101 и новолачная 18) прежде всего выступает метилольная группа. Но при небольшой концентрации групп $\sim \text{CH}_2\text{OH}$ маточная смесь оказывается нестабильной при хранении, а при избыточной их концентрации резко падает содержание групп HS в ПСО, и его вулканизация окислительными агентами становится невозможной. Авторы предлагают применять смолу с оптимальным содержанием метилольных групп, вводя ее на стадии сушки ПСО в процессе синтеза последнего. В то же время экспериментальные данные свидетельствуют о том, что свойства полисульфидного герметика слабо зависят от способа введения смолы (в виде спиртового раствора, в виде порошка, в виде маточной смеси). Поэтому в промышленности используется наиболее practicalный вариант — введение ФФС в виде этанольного раствора (герметик ВИТЭФ [43]).

Наибольшее распространение ввиду своей технологичности получили полисульфидные композиции с участием 5–10 вес.ч. эпоксидных смол,

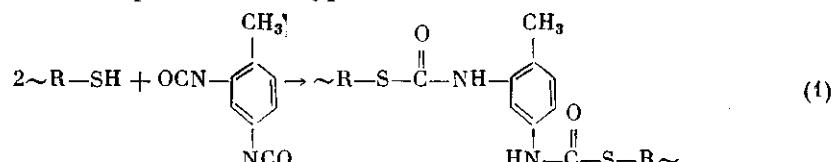
применение которых повышает адгезию, но несколько снижает прочность и водостойкость вулканизатов ПСО (герметики У-30 МЭС-5 и У-30 МЭС-10 [6]). Олигоэпоксиды оказывают ингибирующее воздействие на процесс отверждения и пластифицирующее — на образующийся герметик. Установлено [41, 44], что лишь небольшая часть смолы может считаться химически связанный с ПСО при умеренных температурах. Это создает предпосылки для экстрагирования эпоксидной компоненты в процессе эксплуатации герметика в среде топлив и растворителей. Но даже свеженанесенные композиции отличаются невоспроизводимостью адгезионных и физико-механических показателей. Для повышения степени связывания смолы рекомендуется использовать различные амины [45, 46].

Схема соотврждения ПСО и эпоксидной смолы Э-40 при одновременном использовании вулканизующего агента на ПСО (водный раствор бихромата натрия) и на олигоэпоксид (этаноламины) обсуждается в работах [47, 48]. Здесь по сравнению с промышленными композициями задается повышенная дозировка эпоксидной смолы (25 вес.ч.). Из рассмотренных аминов наиболее эффективными оказались моноэтаноламин (МЭА) и полиэтиленполиамин. Предполагается, что они выступают не только в роли активаторов взаимодействия меркапто- и эпоксигрупп, но и в качестве отвердителей олигоэпоксида. Бихромат натрия выполняет свои обычные функции окислителя ПСО. Однако необходимо отметить, что отверждение олигоэпоксидов даже в нормальных для них условиях протекает в значительной мере гетерогенно [49, 50]. Кроме того, в случае применения МЭА трудно рассчитывать на спшивание им смолы Э-40, если не предполагать химической активности его группы НО, и, по данным самих авторов, присутствие окислителя — необходимое условие для получения вулканизатов с удовлетворительным комплексом свойств.

Полиуретановые герметики известны своей высокой твердостью, прочностью и износстойкостью, которые сочетаются с эластичностью и хорошей адгезией к различным субстратам [51, 52]. Поэтому удачное объединение олигосульфидов и олигоуретанов в одной композиции или химической структуре теоретически может привести к получению материалов, сочетающих в себе оптимальные характеристики полисульфидных и полиуретановых герметиков. Особенно важно то, что области их применения часто совпадают, хотя и имеются различия в способах нанесения и выполняемых функциях каждого из них [1, 4, 51].

Один из возможных путей решения подобной задачи — синтез олиготиоуретанов с концевыми меркаптогруппами. С этой целью были получены серосодержащие уретановые полимеры из соответствующих хлорпроизводных с уретановыми связями [53], из полиацеталей с моно- и дисульфидными связями путем их реакции с 2,4-толуиленидиизоцианатом (ТДИ) [54, 55], а также на основе сложного полиэфира адипиновой кислоты, диэтиленгликоля, небольших количеств глицерина, ТДИ и полидиэтиленформальсульфида [56]. Их отверждение осуществлялось воздействием на концевые группы HS различными окислителями или диэпоксидами [54–58]. Однако все вулканизаты описанных олигомеров имели низкую прочность.

В этой связи предпринимались попытки подойти к проблеме с другой стороны, а именно использовать диизоцианаты совместно с аминами в качестве вулканизующих агентов для ПСО. В результате получились довольно твердые полимеры, но с пониженной теплостойкостью (до 70–80°) [59–62]. Авторы полагают, что основой процесса отверждения таких композиций является образование тиоуретановых связей



Данная схема широко используется при интерпретации результатов и дальнейших попыток создания тиоуретановых эластомеров. В работе [63]

описано получение линейного тиоуретанового эластомера последовательным отверждением ПСО дизоцианатом и низкомолекулярным диолом. Авторы полагают, что проведенная ими термическая вулканизация эластомера димером ТДИ заключается в формировании поперечных аллофанатных и тиоаллофанатных связей. Полученные этим способом резины имеют значительно более высокие прочностные характеристики, чем наполненные вулканизаты полисульфидных олигомеров, и более низкую температуру стеклования по сравнению с полиуретанами на основе сложных полиэфиров ($-(40-50^\circ)$), а также неплохую радиационную стойкость. Введение жестких ароматических ядер в цепь тиоуретановых полимеров привело к повышению условного напряжения при 100%-ном удлинении и при разрыве, твердости эластомеров и соответственно к снижению эластичности.

Изучена также возможность получения тиоуретановых композиций на основе уретановых преполимеров и ПСО. По своему смыслу это направление максимально соответствует требованиям к процессу модификации герметизирующих материалов, поскольку здесь не предполагается предварительной химической и технологической подготовки композиции и удается совмещать реакции модификации и вулканизации, которые благодаря применению катализаторов способны протекать без нагревания [64, 65]. В этой связи следует отметить работу Эли и Франка [64], где исследуются свойства тиоуретанового герметика на основе полисульфида с концевыми меркаптогруппами и уретанового преполимера. Отверждение ведется отдельно по компонентам, т. е. вводится аминный отвердитель для уретанового форполимера и окислительный агент для ПСО. Авторами не исключается образование тиоуретановых связей в системе, что равносильно блок-сополимеризации олигомеров различной природы. Получаемый герметик образует компактное непористое покрытие с хорошими прочностными и низкотемпературными свойствами, эластичностью, водонепроницаемостью и топливостойкостью.

Неожиданное решение предложено в работе [65]. Здесь применена комбинация уретанового преполимера с водным полисульфидным латексом, не имеющим меркаптанных групп. Предполагается, что структурирование смеси форполимера с латексом обусловлено испарением воды и ее взаимодействием с уретановым компонентом. В то же время в состав композиции включены такие соединения, как MgO , $CaCO_3$, TiO_2 , хлорсодержащие добавки, которые способны связывать избыточную влагу и (или) выступать в качестве наполнителей. Данный герметик, включающий в себя адгезив в виде 50%-ного раствора полизэфирокрилата, характеризуется хорошей адгезией к бетону и алюминию.

Не менее технологичны композиции, в которых олигомеры отверждаются при комнатных температурах с помощью катализаторов взаимодействия ПСО и форполимеров [66–68]. Среди изученных соединений максимальную каталитическую активность проявили 2,2,2-диазобициклооктан (ДАБЦО), триэтиламин (ТЭА) и следующие фенольные основания Маннника (ОМ): 3,5-дигидробутил-4-оксибензилдиметиламин, 2-моно-диметиламинометилфенол, 2,4-бис-диметиламинометилфенол, 2,4,6-трис-диметиламинометилфенол. Первое и третье из перечисленных соединений обладают наибольшим каталитическим действием, хотя в целом активность этих катализаторов зависит от условий проведения процесса. Интересно отметить, что третичные амины и ДАБЦО также известны как агенты холодного отверждения полиуретановых герметиков [52]. Тем не менее автор работы [68] придерживается традиционной схемы (1), принятой для описания высокотемпературного процесса образования тиоуретанов.

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМОВ МОДИФИКАЦИИ ПОЛИСУЛЬФИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ МЕТОДАМИ ЯМР-СПЕКТРОСКОПИИ

Механизмы модификации полисульфидных композиций целенаправленно начали изучать только в последние годы методами ЯМР 1H - и ^{13}C -спектроскопии [69–71]. На рис. 1 приведены кинетические кривые отвер-

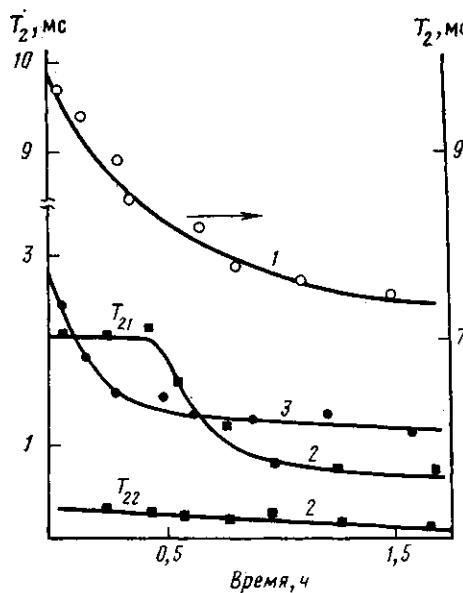


Рис. 1

Рис. 1. Кинетические кривые отверждения ПСО, Э-40 и их смеси: 1 – ПСО+Na₂Cr₂O₇; 2 – Э-40+МЭА; 3 – ПСО+Э-40+Na₂Cr₂O₇+МЭА

Рис. 2. Спектр ПМР композиции ПСО+Э-40 (C₆H₆+CDCl₃). А – Ph – OCH₂; Б – OCH₂(ПСО); В – SSCH₂; В' – CH – CH₂; Г'' – CH – CH₂

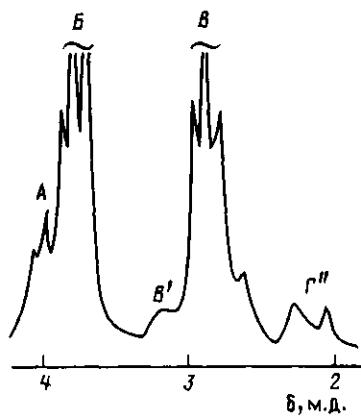


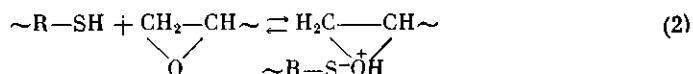
Рис. 2

ждения ПСО, Э-40 и их смесей. Видно, что кинетическая кривая отверждения смеси полисульфидных и эпоксидных олигомеров не является производной от кинетических кривых процессов раздельного отверждения олигомеров. Поэтому механизм вулканизации системы ПСО+Э-40+Na₂Cr₂O₇+МЭА нельзя свести к рассмотрению только реакций ПСО+Na₂Cr₂O₇ и Э-40+МЭА.

Если моноэтаноламин заметно ускоряет, то введение эпоксидного олигомера замедляет процесс отверждения ПСО бихроматом натрия. Эпоксидная смола отверждается моноэтаноламином, но на этот процесс заметно влияют ПСО и Na₂Cr₂O₇, [70].

Самым быстрым оказывается процесс совместного отверждения олигомеров, хотя глубина структурирования¹ и в данном случае остается близкой к (T_{20}/T_{2k}) для композиций на основе ПСО.

На рис. 2 приведен спектр ПМР системы ПСО+Э-40. Его основная особенность – уменьшение интегральной интенсивности группы пиков с δ~3,8–4,0; 2,7–3,3 и 1,5 м.д. при одновременном и численно равном увеличении моносигнала в области δ~2,0–2,5 м.д. Сдвиг сигнала меркапто-группы сопровождается смещением соответствующей части сигнала эпоксидной группы, т. е. наблюдаемый пик обусловлен донорно-акцепторным взаимодействием вида



Спектр ¹³C подтверждает нековалентный характер образуемой связи: в нем наблюдается расщепление сигналов от эпоксигруппы при незначительном смещении сигнала CH₂SH.

¹ Отношение начальных значений времен поперечной ядерной магнитной релаксации (T_{20}) к соответствующим конечным значениям (T_{2k}) кинетической кривой $T_2(t)$.

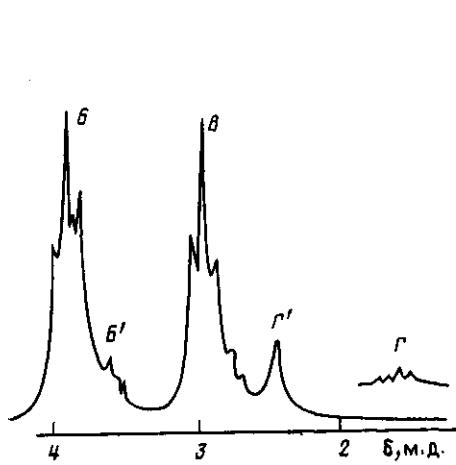


Рис. 3

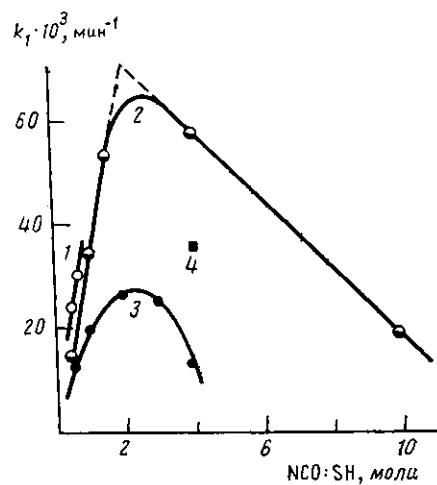


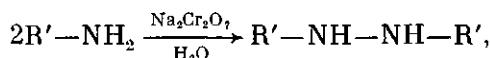
Рис. 4

Рис. 3. Спектр ПМР композиции ПСО+МЭА ($C_6H_6 + CDCl_3$); B' — OCH_2 , OH , NH_2 ; I' — $CH_2 - SH$ исходного ПСО; $I'' - R' - NH_3^+ - S - R'$

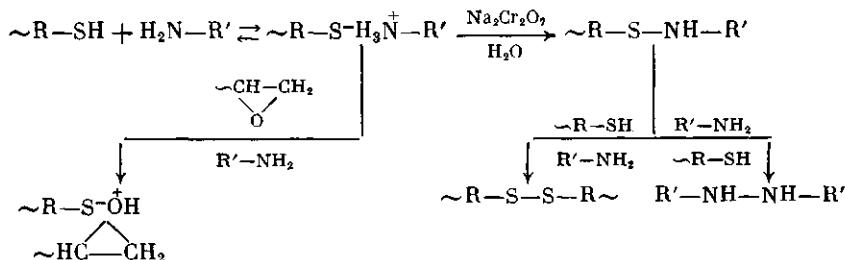
Рис. 4. Зависимость константы скорости отверждения композиций ПСО+ТДИ при 22° от соотношения NCO:SH и марки олигомера: 1 — LP-2 ($[SH] = 1,23$ вес. %), 2 — марка I (2,18%), 3 — НВБ-II (3,65%), 4 — значение константы скорости отверждения системы НВБ-II+20 вес. ч. MgO при NCO:SH=4

При сравнении спектров МЭА и системы ПСО+МЭА (рис. 3) видно, что в результате взаимодействия молекул ПСО и МЭА исчезает сигнал свободной группы HS и возникает пик с хим. сдвигом $\delta \sim 2,4$ м.д. и интегральной интенсивностью I , втрое превосходящей $I(SH)$. Поэтому новый сигнал может также соответствовать эквимольному комплексу, но уже между азот- и серосодержащей функциональными группами $\sim R - SH + H_2N - R' \rightleftharpoons R - SH + H_2N - R'$.

В спектрах ЯМР высокого разрешения (1H , ^{13}C) не обнаружены сигналы от сополимерных фрагментов, но уже при умеренных температурах отмечается медленное (до 2/3 в течение 1 сут) окисление аминогрупп МЭА водным раствором бихромата натрия



которое заметно ускоряется в присутствии ПСО. Отсюда вытекает предполагаемый механизм взаимного катализа реакций окисления ПСО и МЭА, а также протонирования эпоксидного кольца

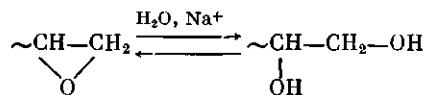


Характерно, что при повышении температуры до 50° или уменьшении концентрации растворов до уровня ≤ 30 об. % (при умеренных температурах) спектры ПМР соответствующих композиций представляют собой аддитивные наборы сигналов от ПСО, МЭА и Э-40. И наоборот, с ростом

вязкости среды усиливается влияние донорно-акцепторных связей на кинетику вулканизации модифицированных композиций.

Известно, что подвижность протона и активность меркаптогрупп ПСО в целом [1, 4] регулируются содержанием свободной серы в олигомере. Это позволяет оценивать активность HS-групп ПСО в предполагаемых процессах. Как следует из табл. 2, в отсутствие окислителя серосодержащие группы выступают в роли ингибиторов процесса отверждения Э-40 моноэтаноламином, что может быть непосредственно связано с блокировкой указанными группами активных центров реакции Э-40+МЭА.

Аналогичную функцию выполняют катионы Na^+ в составе водного раствора $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ [70]



Поэтому окисление ПСО остается основным структурообразующим процессом в данных композициях, в ходе которого создаются условия для частичного отверждения олигоэпоксида (деблокирование H_2N -групп МЭА и эпоксигрупп Э-40 и т. д.). Тогда структуру герметиков, получаемых на основе композиций ПСО+Э-40+ $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ +МЭА, можно классифицировать как последовательную взаимопроникающую сетку [72], образованную полисульфидной и значительно более дефектной эпоксидной компонентами.

В качестве модельной системы для изучения процесса структурирования композиций на основе ПСО и макродиизоцианатов использовался ТДИ, который широко применяется для синтеза уретановых предполимеров [73].

Зависимость константы структурирования композиций ПСО+ТДИ от количества ТДИ (рис. 4) имеет максимум в интервале значений NCO : : SH=2–3 (моль), что указывает на связь начального участка спада $T_2(t)$ с определенными превращениями группы $n\text{-NCO}$, которая заметно активнее второй функциональной группы ТДИ [73]. Кроме того, при переходе от ПСО марки НВБ-II к более вязкому олигомеру марки I скорость процесса возрастает. Это обусловлено именно характеристиками реакционной среды, поскольку аналогичная закономерность отмечается при введении наполнителя (MgO). При дальнейшем уменьшении вязкости скорость падает настолько, что спектры ЯМР композиций ПСО+ТДИ даже через сут-

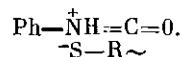
Таблица 2

Параметры отверждения композиций на основе ПСО с различным содержанием общей серы *

Композиция	Содержание общей серы в ПСО, %	$k_1 \cdot 10^3$, мин ⁻¹	$T_{2\text{ K}}$, мс	$\frac{T_{2\text{ K}}}{T_{2\text{ K}}}$
ПСО+ $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	36,9	12,4	1,30	10,8
	37,7	43,2	1,25	10,4
ПСО+ $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ +Э-40	36,9	26,2	2,20	8,6
	37,7	45,6	1,74	8,6
ПСО+Э-40+МЭА	36,9	7,2	2,75	4,7
	37,9	2,7	2,60	3,0
ПСО+ $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ +Э-40+МЭА	36,9	48,4	1,90	9,0
	37,7	75,0	1,80	6,7

* При температуре 50° и $[\text{SH}] = 1,76$ вес. %.

ки представляют собой аддитивные наборы сигналов от исходных компонентов. В то же время в спектрах ЯМР концентрированных растворов ПСО+ТДИ наблюдается синглет с $\delta \sim 10,6$ – $10,8$ м.д., который можно объяснить возникновением аддукта



Температурные измерения подтвердили, что взаимодействие групп NCO и HS начинается с образования лабильных связей, времена жизни которых закономерно падают с уменьшением вязкости среды – в том числе и вследствие увеличения температуры (табл. 3).

Кинетические кривые отверждения композиций ПСО+форполимер (ФП) с использованием ОМ аналогичны таковым для систем с ТДИ: быстрый спад с последующим медленным приближением к T_2 . При определенной дозировке третичных аминов возникает плато $T_2(t)=\text{const}$, длительность которого пропорциональна концентрации катализатора и обусловлена его активностью (выделением и накоплением в массе композиций газообразных продуктов, диффундирующих на поверхность со скоростью, определяемой текущей вязкостью среды).

В целом при интерпретации полученных данных авторы работы [71] учитывают следующие обстоятельства. Известно, что в ПСО содержится порядка 0,2 вес. % воды. В пересчете на концентрацию групп NCO этого количества влаги достаточно для отверждения ТДИ, вводимого в композиции с ПСО марки I при $\text{NCO} : \text{SH} \leq 2$ и в композиции с НВБ-II при $\text{NCO} : \text{SH} \leq 1,2$ даже без учета возможных реакций разветвления по мочевинным группам. Характерно, что скорость и глубина некатализируемого процесса отверждения композиций ПСО+ТДИ с различным содержанием общей серы (при $[\text{SH}] = \text{const}$) пропорциональна ее концентрации. Это может быть связано не только с активацией меркаторной группы ПСО, но и молекул H_2O , сконцентрированных на полярных серосодержащих участках олигомерной цепи, и прежде всего – на достаточно протяженных и симметричных ди- и полисульфидных фрагментах.

Кроме того, фенольные основания Манниха (и третичные амины вообще) известны как катализаторы изомеризации групп NCO и процессов разветвления по протонам $\sim \text{NH} \sim$ [73, 74]. И наконец, в спектрах ЯМР высокого разрешения не выделены сигналы от тиоуретановых групп, т. е. использованные в работах [66–68] основания, вероятно, не являются непосредственными катализаторами низкотемпературной реакции сополимеризации ПСО и диизоцианатов. Кроме того, в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C композиций ПСО+ТДИ (ФП)+основание Манниха наблюдаются сигналы, которые могут быть связаны с появлением аминогрупп в составе уретановых, мочевинных и других связей у ароматических изоцианатов.

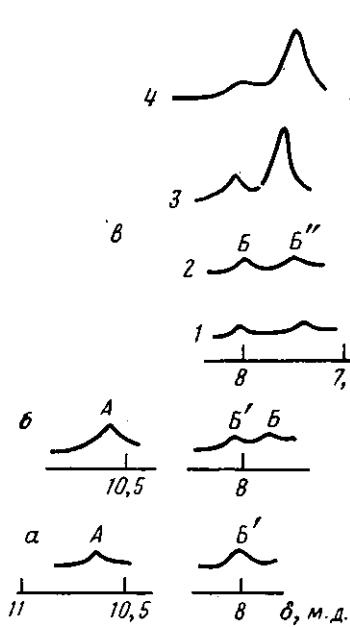
Таблица 3

Температурная зависимость параметров отверждения композиций ПСО+ТДИ
(Мольное соотношение компонентов 1:2 при содержании катализатора 0,002 моля *)

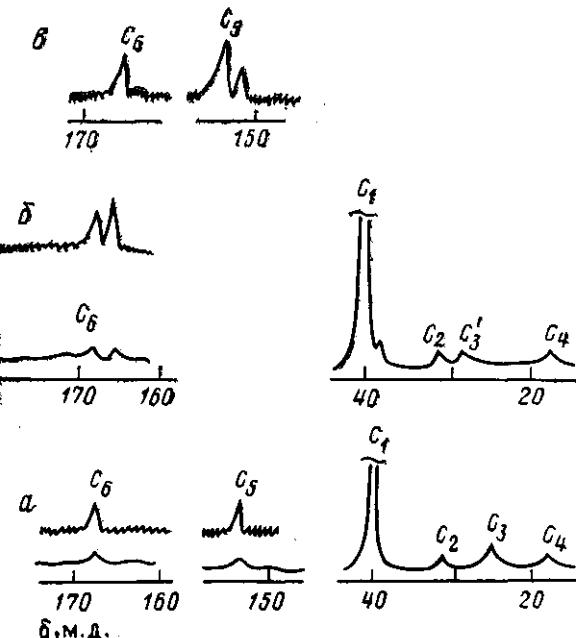
Марка ПСО	Композиция	$k_1 \cdot 10^3, \text{мин}^{-1}$		$T_2^{**}, \text{мс}$	
		20°	40°	20°	40°
I	Без катализатора	64	24,1	9,5	0,45
	С катализатором	85	75	0,30	0,48
НВБ-II	Без катализатора	26	12,9	0,50	0,44
	С катализатором	122	38	0,50	0,56

* Концентрация катализатора (основания Манниха) рассчитывалась на единичный атом NR_3 ; катализаторы вводили в виде растворов в нормальном углеводороде $n\text{-C}_{16}$ при мольном соотношении $\text{NR}_3 : n\text{-C}_{16} = 1 : 100$.

** Значения T_2 в обоих случаях даны для температуры образца 20°.



Page 5



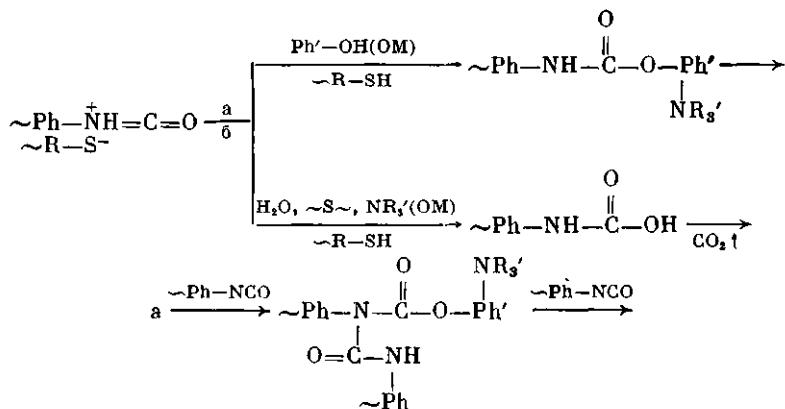
Page 6

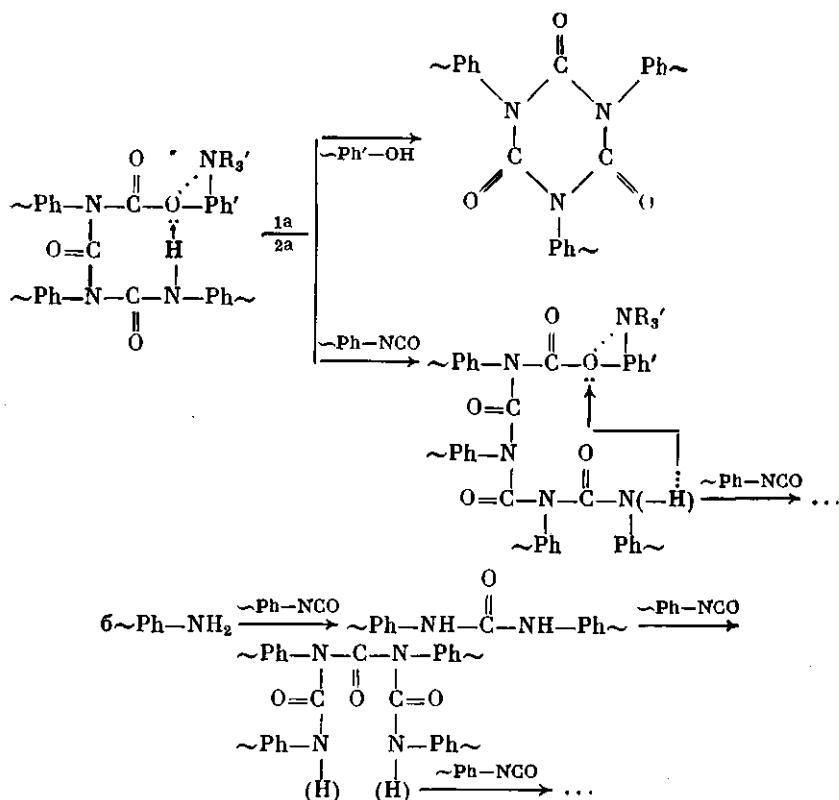
Рис. 5. Фрагменты спектров ПМР композиций: *a*, *b* – ПСО+ТДИ+ОМ (*a* – 5, *b* – 40 мин); *c* + ПСО+ФП+ОМ в различные моменты времени (C_6D_6): смесь ПСО+ФП (*1*); ПСО+ФП+ОМ, $t=10$ мин (*2*), 20 мин (*3*), 15 ч (*4*); *A* – Ph – NH – C(O)OH · \cdot (-C(O)H) \rightleftharpoons Ph – $\overset{+}{\text{NH}}=\text{C}=\text{O}$; *B'* – Ph' – OH; *B* – Ph – NH – C(=O) – (O, N)~; *B''* – Ph – $\overset{||}{\text{O}}$

Рис. 6. Спектры ЯМР ^{13}C композиций ПСО+ТДИ+ОМ(CCl_4) при $t=50$ (а) и 80 мин (б); ПСО+ФП+N(Et_3), (C_6H_6) при $t=40$ мин (с); $C_1 = \text{SSCH}_2$, $C_2 = \sim \text{R} - \text{SCH}_2$, $C_3 = \text{CH}_2 - \text{SH}$, $C_3' = \text{CH}_2 - \text{S(H)} \dots \text{N}$, $C_4 = \text{Ph} - \text{CH}_3$, $C_5 = \text{Ph}-\text{NH}-\text{C} \sim$, $C_6 = \text{Ph}-\text{N}-\text{C} \sim$

(рис. 5) [75], с формированием линейных и (или) разветвленных углеродных цепей по группам NCO (рис. 6), с хемосорбцией групп HS и NH по мере роста концентрации последних (рис. 5, 6).

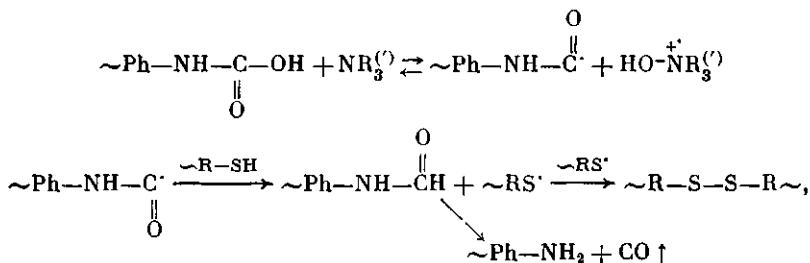
Таким образом, механизм отверждения определяется механизмом композиций полисульфидный олигомер+дизоанат содержащего компонента в присутствии ПСО и катализатора



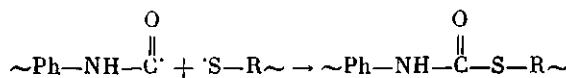


и т. д. вплоть до обрыва всех кинетических цепей процесса перемещения активных протонов вследствие исчерпания групп NCO (2a; б) или их нейтрализации (1a) [73].

Специфическое влияние катализаторов (NR_3' , $\text{Ph}'-\text{OH}$) связано не только с возможностью формирования изомеров и разнообразных полимеров диизоцианатов в зависимости от условий отверждения (температура, вязкость среды и концентрация, основность катализатора), но и с частичным окислением ПСО в случае распада следующего комплекса с переносом заряда [76]:



в ходе которого также не исключено образование тиоуретановых связей



Но не эти реакции определяют конечную структуру образующегося герметика. Здесь, в отличие от систем с олигоэпоксидом, основу матрицы составляет не полисульфидный или тиоуретановый, а полиуретановый компонент системы. Поэтому в отверждаемую композицию наряду с третичными аминами желательно вводить и окислитель ПСО.

Таким образом, характер низкотемпературного структурирования тиоуретановых смесей определяется степенью устойчивости аддуктов типа

$\text{Ph}-\overset{+}{\text{NH}}=\text{C}=\text{O}$ к воздействию реакционной среды, в особенности содержащей активные протоны и NR_3 . Однако блокировка связей $\text{N}=\text{C}$ меркаптогруппами исключает их эффективную атаку со стороны $\sim \text{R}-\text{SH}$; в то же время она не является стерическим препятствием для катализа и протекания реакций $\sim \text{NCO}+\text{H(O, N, S)}-\text{R}\sim$ по фрагментам $\text{C}=\text{O}$ изоцианатной группы.

Во всех случаях при проведении направленной модификации ПСО, при создании новых герметизирующих и вулканизующих паст необходимо учитывать донорно-акцепторные свойства серосодержащих групп ПСО, а также наличие промышленных примесей как в составе модификаторов, так и в исходном полисульфидном олигомере.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аверко-Антонович Л. А., Кирпичников П. А., Смысlova P. A. Полисульфидные олигомеры и герметики на их основе. Л., 1983. 128 с.
2. Шлятер Р. А., Новоселок Ф. Б. // Синтетический каучук/Под ред. Гармонова И. В. Л. 1983. С. 470.
3. Кирпичников П. А., Аверко-Антонович Л. А., Аверко-Антонович Ю. О. Химия и технология синтетического каучука. Л. 1975. 480 с.
4. Смысlova P. A. Герметика на основе жидкого тиокола. М., 1984. 68 с.
5. Лабутин А. Л., Монахова К. С., Федорова Н. С. Антикоррозионные и герметизирующие материалы на основе жидких каучуков. М.; Л., 1966. 208 с.
6. Смысlova P. A., Котлярова С. В. Справочное пособие по герметизирующим материалам на основе каучуков. М., 1976. 72 с.
7. Сирота А. Г. Модификация структуры и свойств каучуков. Л., 1974. 360 с.
8. Френкель Р. Ш. Химическая модификация каучука. М., 1975. 53 с.
9. Берлин А. А., Басин В. Е. Основы адгезии полимеров М., 1974. 391 с.
10. Вуюцкий С. С. Аутогезия и адгезия полимеров. М., 1960. 250 с.
11. Шмурак И. Л., Узина Р. В., Берлин А. А. // Каучук и резина. 1965. № 9. С. 23.
12. Кардашов А. А. Синтетические клеи. М., 1968. 358 с.
13. Берлин А. А., Кефели Т. Я., Королев Г. В. Полиэфираクリлаты. М., 1967. 270 с.
14. Аверко-Антонович Л. А., Кирпичников П. А., Романова Г. В. // Тр. КХТИ им. С. М. Кирова. Вып. 40, Ч. 2. 1969. С. 54.
15. Кирпичников П. А. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 11. С. 2457.
16. Гарипова Р. А., Аверко-Антонович Л. А., Кирпичников П. А. // Физико-химические основы синтеза и переработки полимеров Вып. I. Горький, 1976. С. 73.
17. Аверко-Антонович Л. А., Гарипова Р. А., Кирпичников П. А. // Химическая технология Сер. Каучук и резина. Ярославль, 1977. С. 43.
18. Аверко-Антонович Л. А., Рубанов В. Е., Кирпичников П. А., Зеленко Л. П. // Химия и технология элементоорганических соед. и полимеров. Вып. 7. Казань, 1978. С. 22.
19. Рубанов В. Е. Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Казань: КХТИ им. С. М. Кирова, 1978. 16 с.
20. Hard C. D., Gerchbein L. L. // J. Amer. Chem. Soc. 1947. V. 69. № 10. P. 2328.
21. Гурылева А. А., Гарипова Р. А., Аверко-Антонович Л. А., Таврин А. Е., Шарафутдинова Д. Р., Кирпичников П. А. // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 4. С. 301.
22. Долгопольск Б. А., Тинякова Е. И., Рейх В. Н., Журавлева Т. Г., Белоновская Г. П. // Каучук и резина. 1957. № 3. С. 11.
23. Минкин В. С., Романова Г. В., Аверко-Антонович Л. А. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 5. С. 1009.
24. Минкин В. С., Романова Г. В., Аверко-Антонович Л. А., Скворцова О. В., Кирпичников П. А. // Высокомолек. соед. Б. 1975. Т. 17. № 11. С. 831.
25. Пат. 3653959 США // РЖХим, 1973. 1c667П.
26. Минкин В. С., Аверко-Антонович Л. А., Романова Г. В., Кирпичников П. А. // Высокомолек. соед. Б. 1975. Т. 17. № 5. С. 394.
27. Аркина С. Н., Берлин А. А., Кузьминский А. С. // Тр. междунар. конф. по каучуку и резине. М., 1971. С. 241.
28. Кузьминский А. С., Аркина С. Н. // Каучук и резина. 1973. № 1. С. 55.
29. Минкин В. С., Романова Г. В., Аверко-Антонович Л. А., Нефедьев Е. С., Толуева И. В., Прокопьев В. П. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 7. С. 806.
30. Кузнецов Е. В., Чичинадзе Н. М. // Тр. КХТИ им. С. М. Кирова. Вып. 34. 1965. С. 299.
31. Бударина Л. А., Кузнецов Е. В., Исаева Н. А. // Тр. КХТИ им. С. М. Кирова. Вып. 40, Ч. 2. 1969. С. 145.
32. Кабанов В. А., Топчиев Д. А. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 6. С. 1324.
33. Кабанов В. А., Топчиев Д. А. Полимеризация ионизующихся мономеров М., 1975. 224 с.
34. Зубакова Л. Б., Тавлина А. С., Даванков А. Б. Синтетические ионообменные материалы. М., 1978. 184 с.
35. Кирюхин Н. Н., Огрель А. М. // Химия и хим. технология. Волгоград, 1970. С. 319.

36. Чернин И. З. // Высокомолек. соед. Б. 1974. Т. 13. № 7. С. 502.
37. Cranker K. R., Breslau A. I. // Industr. and Engng Chem. 1956. V. 48. № 1. P. 98.
38. Jorcak I. S., Beliste I. A. // J. Soc. Plast. Engng. 1954. № 10. P. 23.
39. Sorg E. H., McBurney A. F. // Modern Plast. 1956. V. 34. № 2. P. 187.
40. Barron B. // Rubber and Plaste Age. 1955. V. 36. № 1. P. 26.
41. Мухутдинова Т. З., Шахмаева А. К., Габдрахманов Ф. Г., Саттарова В. М. // Каучук и резина. 1980. № 1. С. 12.
42. Аверко-Антонович Л. А., Мухутдинова Т. З., Кирпичников П. А., Смыслова Р. А. // Каучук и резина. 1975. № 4. С. 18.
43. Руденко Н. И., Барановская Н. Б., Зельберг Л. Е. // Каучук и резина. 1964. № 2. С. 28.
44. Мухутдинова Т. З., Саттарова В. М., Ачканизи Л. К., Шахмаева А. К., Габдрахманов Ф. Г. // Тез. докл. на ВДНХ СССР «Герметики, их свойства, методы испытаний и применение в нар. хоз-ве СССР». М., 1978. С. 6.
45. Gerhard M. // Adhäsion. 1978. B. 22. № 5. S. 156.
46. Уисмер М. // Химические реакции полимеров/Под ред. Феттеса. Е. Т. 2. М., 1967. С. 323.
47. Кирпичников П. А., Аверко-Антонович Л. А., Прохоров Ф. С. // Каучук и резина. 1968. № 5. С. 18.
48. Поликарпов А. П., Аверко-Антонович Л. А., Романова Г. В., Красильников А. П. // Каучук и резина. 1982. № 2. С. 27.
49. Донцов А. А. Процессы структурирования эластомеров. М., 1978. 288 с.
50. Тез. докл. II Всесоюз. конф. по химии и физикохимии олигомеров. Черноголовка, 1979. 204 с.
51. Шитов В. С., Матвеев Г. В. Эластомерные полиуретановые герметики. М., 1980. 64 с.
52. Лабутин А. Л., Шитов В. С. Защитные покрытия на основе уретановых эластомеров. М., 1977. 92 с.
53. Iwakura Y., Sakamoto M. // J. Polymer Sci. 1960. V. 47. P. 277.
54. Schönfeld E. // J. Polymer Sci. 1961. V. 49. P. 277.
55. Пат. 3440273 США // РЖХим. 1970. 14C721П.
56. Анухтина Н. П., Новоселок Ф. Б., Куровская Л. С., Тарнаевская Г. К. // Синтез и физикохимия полимеров. Вып. 6. Киев, 1970. С. 141.
57. Пат. 3446780 США // РЖХим. 1970. 14C511П.
58. Пат. 1601407 Франция // Chem. Abstrs. 1971. V. 74. № 24. 126468e.
59. Schönfeld E. // J. Polymer Sci. 1964. V. 56. P. 247.
60. Черкасова Л. А., Сотникова Э. Н., Швецова Е. И., Сидорова Е. А., Новоселок Ф. Б. // Синтез и физикохимия полимеров. Вып. 19. Киев, 1976. С. 72.
61. Hastings G. W., Johnston D. // Brit. Polymer J. 1971. V. 3. № 2. P. 83.
62. Hastings G. W. // Nature. 1963. V. 198. № 44. P. 581.
63. Новоселок Ф. Б., Рошина Н. А., Анухтина Н. П., Орленко Г. П. // Синтез и свойства уретановых эластомеров. Л., 1976. С. 23.
64. Пат. 2929794 США // Chem. Abstrs. 1960. V. 55. 16009c.
65. Пат. 3951898 США // Изобр. за рубежом. 1976. № 16.
66. Рахматуллина Г. М., Аверко-Антонович Л. А., Кирпичников П. А. Казань, 1979. 12 с.–Деп. в ОНИИТЭХим 11.07.79, № 2929.
67. Кирпичников П. А., Аверко-Антонович Ю. О., Аверко-Антонович Л. А., Рахматуллина Г. М. // Композиционные полимерные материалы. Вып. 10. Киев, 1981. С. 37.
68. Рахматуллина Г. М. Дис. ... канд. хим. наук. Казань: КХТИ им. С. М. Кирова, 1980. 182 с.
69. Поликарпов А. П., Аверко-Антонович Л. А., Минкин В. С., Суханов П. П. // Изв. вузов. Сер. Химия и хим. технол. 1982. Т. 25. № 11. С. 1388.
70. Суханов П. П., Аверко-Антонович Л. А., Минкин В. С., Поликарпов А. П. // Химия и технология элементоорганических соед. и полимеров. Казань, 1983. С. 46.
71. Минкин В. С., Зыкова В. В., Суханов П. П. // Тез. докл. XVI Конф. по химии и технологии серы и сернистых нефлей. Рига, 1984. С. 333.
72. Сперлинг Л. Взаимопроникающие полимерные сетки и аналогичные материалы. М., 1984. 327 с.
73. Саундерс Дж. Х., Фриш К. К. Химия полиуретанов. М., 1968. 470 с.
74. Селиванов А. В., Бакирова И. Н. // Тез. докл. II Всесоюз. конф. молодых ученых по физ. химии. М., 1983. С. 9.
75. Слоним И. Я., Урман Я. Г. ЯМР-спектроскопия гетероцепочных полимеров. М., 1982. 240 с.
76. Долголюбов Б. А., Тинякова Е. И. Генерирование свободных радикалов и их реакции. М., 1982. 252 с.

Казанский химико-технологический
институт им. С. М. Кирова

**MODIFICATION OF SEALANTS ON THE BASIS
OF POLYSULFIDE OLIGOMERS**

**Minkin V. S., Averko-Antonovich L. A., Kirpichnikov P. A.,
Sukhanov P. P.**

S u m m a r y

The promising methods of modification of polysulfide oligomers and their compositions with reactive oligomers of various types: unsaturated polymerizable oligomers, oligoepoxides, urethanes, polymer complexes are discussed. The original experimental data on the mechanism of modification obtained by ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy are presented.