

Сайтарли С. В.,  
Плаван В. П.,  
Пушкаръов Ю. М.

## РОЗРОБКА ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ ПОКРИТТІВ І ГЕРМЕТИКІВ З ПІДВИЩЕНОЮ АТМОСФЕРОСТІЙКІСТЮ

Вивчено закономірності реологічної поведінки 1,2-олігобутадієндіолів NISSO серії GI з гідрованими вінільними ланками. Визначено, що 1,2-олігобутадієндіоли можуть розглядатися в якості зв'язуючої основи безрозчинних еластомерних композицій для покриттів і герметиків з високою атмосферостійкістю. Показано необхідність додаткового введення в якості структурируючої добавки аеросилу.

**Ключові слова:** захисні покриття, гідрований олігобутадієндіол, реологічні властивості, вплив наповнювача, атмосферостійкі властивості.

### 1. Вступ

Поліуретанові еластомери на основі олігомерних композицій з олігобутадієндіолів застосовуються в якості гідроізоляційних, корозійностійких, герметизуючих матеріалів [1, 2], спортивних покриттів [3], для отримання адгезивів, герметиків [4] і лакофарбових покриттів [5] завдяки гідролітичній стійкості та високій адгезії. З часом на матеріалах утворюються тріщини, руйнується поверхня покриття і відбувається подальше старіння всього масиву матеріалу, що протікає по радикально-ланцюговому механізму. У зв'язку з цим розробка полімерних композиційних матеріалів з підвищеною атмосферостійкістю є актуальним завданням.

### 2. Об'єкт дослідження та його технологічний аудит

Об'єктом дослідження є технології отримання атмосферостійких покриттів та матеріали для їх реалізації.

Відомо отримання атмосферостійкого покриття на основі сілоксанакрилового каучуку [6]. З використанням адитивної полімеризації з додаванням *n*-бутилакрилату, метилметакрилату, *n*-бутилметакрилату, 3-метакрилокси-пропілтриметоксилану (MPTS) отримували сілоксанакриловий каучук. Потім для отримання атмосферостійкого покриття його змішували з  $TiO_2$ . Отримані покриття мають відмінну адгезію до різних поверхонь. Збереження блиску, стійкість до пожовтіння і зміни кольору із збільшенням концентрації MPTS поліпшились. Покриття, що містять 30 мас. % MPTS мають найвищу погодну стійкість.

Для отримання герметиків і адгезивів найчастіше використовують поліуретани [7].

Автори, що займалися дослідженням поліуретанових атмосферостійких покриттів виявили, що уретанові зв'язки (C-NH) є найбільш чутливими до фотодеградації [8].

Поліуретани отримують в результаті реакції поліпрієднання або поліконденсації ді- чи полізоціанатів з поліолами. В якості поліолів використовують олігогліколи (продукти гомо- і сополімеризації пропилен-

і етиленоксидів, дивінілу, ізопрену з молекулярною масою від 1000 до 5000) або складні полієфіри з кінцевими гідроксильними групами [9].

Основним недоліком композицій на основі олігобутадієндіолів є незадовільна хімічна стійкість до дії атмосферного повітря, що обумовлено наявністю подвійних зв'язків в полімерному ланцюзі [10]. У зв'язку з цим деякі виробники піддають олігомери частковому гідруванню [11]. Авторами [12] досліджено використання гідрованих нітрилбутадієнових каучуків з наповнювачем 3,9-біс [1,1-диметил-2-( $\beta$ -(3-терт-бутил-4-гідроксі-5-метилфеніл)пропіонілокси)етил]-2,4,8,10-тетраоксаспіро[5,5]ундеканом (АО-80) для герметизації. При цьому наповнювач має водневі зв'язки, що відкриває можливості для модифікації та покращення озонолітичної стійкості покриття.

Ненаповнені еластомери на основі олігомерних каучуків не знаходять широкого використання через порівняно високу вартість. При переробці олігомерних каучуків до складу композицій вводять велику кількість наповнювачів. У зв'язку з цим для розробки композицій із досліджуваного каучука для практичного використання необхідно вивчення впливу ступеню наповнення [13].

### 3. Мета та задачі дослідження

*Мета роботи* – розробка нових полімерних композиційних матеріалів уретанового типу на основі гідрованих 1,2-олігобутадієндіолів NISSO GI (виробник «Nippon Soda», Японія) для отримання покриттів і герметиків з підвищеною атмосферостійкістю і фізико-механічними властивостями.

Для досягнення поставленої мети необхідно виконати наступні задачі:

1. Визначити залежність в'язкості гідрованих олігомерів GI від величини їх молекулярної маси.
2. Визначити вплив температури на в'язкість гідрованих олігомерів GI та наповнених композицій на їх основі.
3. Визначити показник індексу течії олігомерів GI.
4. Визначити вплив каоліну в якості наповнювача на структурно-механічні характеристики олігомерів GI.

#### 4. Дослідження існуючих рішень проблеми

Завдяки здатності перероблятися по литевій технології, реакційно-здатні олігомери знайшли широке застосування у виробництві герметиків, клеїв [14], адгезивів [15, 16] і покриттів різного призначення [17, 18]. Однак асортимент доступних олігомерних каучуків, що випускаються промисловістю і можуть використовуватися для отримання полідiенуретанових матеріалів, досить обмежений. У зв'язку з цим актуальним є пошук нових олігомерних каучукових зв'язуючих для поліуретанових систем та розробка рецептур композицій на їх основі для еластомерних покриттів [13].

Актуальним завданням є підвищення стійкості покриттів до різноманітних руйнуючих факторів в умовах експлуатації [19–21]. Автором [22] було досліджено підвищення атмосферостійкості поліуретанових матеріалів шляхом формування поверхневого шару з розчинів насичених високомолекулярних каучуків. Порівняння олігодiендіолів показало, що гідрований каучук марки KRASOL-LBH (Чехія) має кращу озоностійкість в порівнянні з ПДИ-1К російського виробництва (сополімер бутадієну з ізопреном у співвідношенні мономерів 0,8:0,2) у зв'язку з наявністю великої кількості ланок, приєднаних в положенні 1,4-цис, 1,4-транс.

Відомо, що співвідношення функціональних груп зшиваючого агента і каучуку впливає на термоокислювальну і гідролітичну стабільність олігодiенуретанів. Використання каучуку з переважним вмістом подвійних зв'язків в положенні 1,2 дозволяє отримувати уретанові еластомери стійкі до окиснення і гідролізу [13].

#### 5. Методи дослідження

Олігомери серії NISSO GI, які випускає японська фірма «Nippon Soda», являють собою гідровані 1,2-олігобутадієни з кінцевими гідроксильними групами (рис. 1), основні молекулярні характеристики яких наведені в табл. 1.

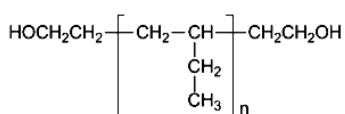


Рис. 1. Структурна формула олігомеру GI

Таблиця 1

Характеристика досліджених олігомерів

Марка	Середня молекулярна маса	Йодне число (I <sub>2</sub> мг/100г)	В'язкість	Гідроксильне число (KOH мг/г)
GI-1000	1500	≤21	80~140	60~75
GI-2000	2100	≤21	120~250	40~55
GI-3000	3000	≤21	250~450	25~35

Залишкова кількість вільних ланок даних олігомерів менше 7 %.

Вміст гідроксильних груп в олігомерах GI по методу ацетилювання оцтовим ангідридом з подальшим омиленням і титруванням розчином луку складає 25–75 мг КОН/г олігомеру; густина при 25/4 °С складає 880 кг/м<sup>3</sup>.

Аеросил А-175 (Росія) – високоактивний двоокис кремнію (ГОСТ 14922-69), властивості якого наведені

в табл. 2. Найактивніший білий наповнювач. Рекомендується для отримання білих і кольорових гум і полімерів. Велика кількість аеросилу А-175 надає резинам сухість. Аеросил підвищує міцність і опір стиранню, але знижує еластичність продуктів.

Таблиця 2

Властивості аеросилу

Вміст SiO <sub>2</sub> , %	99,9
Середньоарифметичний діаметр часток D <sub>в</sub> , нм	5–40
Питома адсорбційна поверхня S <sub>A</sub> , м <sup>2</sup> /кг [м <sup>2</sup> /г]	(175) · 10 <sup>3</sup>
Густина, кг/м <sup>3</sup>	2360
pH водної суспензії	4,0
Показник заломлення n <sub>D</sub>	1,45

В якості більш дешевого відносно аеросилу та доступного наповнювача використовували каолін.

Каолін – тонкодисперсна пластична порода, продукт вивітрювання польових шпатів, слюд, гранітів та ін. гірських порід. Каолін складається в основному з мінералу каолініту-гідросилікату алюмінію Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2SiO<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O – і різних домішок (кварцу, польового шпату, слюди та ін.).

В якості затверджувача використовували толуїлендіоціанат – продукт фосгенування суміші ізомерів 2,4-і 2,6-толуїлендіаміну.

Вивчення реологічних характеристик олігомерів проводили на ротажному віскозиметрі RHEOTEST-2 (Німеччина) із системою коаксіальних циліндрів в інтервалі швидкостей зсуву 1,5...656 с<sup>-1</sup> за ГОСТ 1929-87. Співвідношення радіусів циліндрів становило 1,02.

Ефективну в'язкість розраховували по відношенню величини напруги зсуву τ в кільцевому зазорі між внутрішнім і зовнішнім циліндрами вимірювальної системи до швидкості зсуву γ̇. Твердість визначали на зразках товщиною 6 мм за допомогою приладу 2033 TTP (Росія) за ГОСТ 24621-91.

#### 6. Результати досліджень

Вивчення залежності в'язкості гідрованих 1,2-олігобутадієніолів від величини молекулярної маси в подвійних логарифмічних координатах  $\lg \eta = f(\lg \overline{M}_n)$  показало (рис. 2), що для досліджених олігомерів при 20 °С характерна наявність точки перегину, що відповідає величині критичної молекулярної маси. Аналогічні результати отримано для залежностей  $\lg \eta = f(\sqrt{\overline{M}_n})$ .

Розраховані значення кутів нахилу пересічних прямих залежностей  $\lg \eta = f(\lg \overline{M}_n)$  і  $\lg \eta = f(\sqrt{\lg \overline{M}_n})$  при різних температурах наведено в табл. 3.

Отримані дані показують, що зі збільшенням температури, залежності  $\lg \eta = f(\lg \overline{M}_n)$  і  $\lg \eta = f(\sqrt{\lg \overline{M}_n})$  в межах  $\overline{M}_n = 1500 + 3100$  наближаються до прямої лінії і далі до зворотного перегину, що може бути пояснено більш інтенсивним послабленням сил міжмолекулярної взаємодії в олігомерах зі збільшенням молекулярної маси.

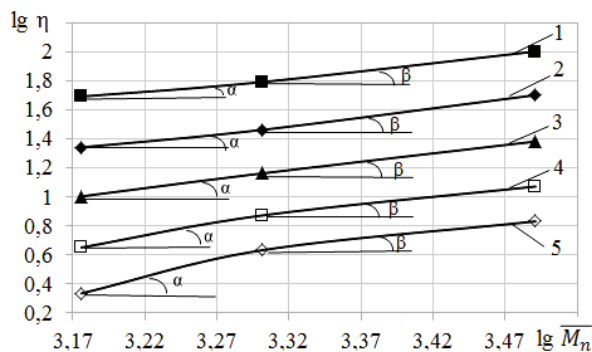


Рис. 2. Залежність  $\lg \eta = f(\lg \overline{M}_n)$  при температурах, °С:  
1 – 20; 2 – 30; 3 – 40; 4 – 50; 5 – 60

Таблиця 3

Значення кутів нахилу залежностей логарифму в'язкості від  $\lg \overline{M}_n$  і від  $\sqrt{\overline{M}_n}$

Температура, °С	$\lg \eta = f(\lg \overline{M}_n)$				$\lg \eta = f(\sqrt{\overline{M}_n})$			
	$\alpha, ^\circ$	$\text{tg} \alpha$	$\beta, ^\circ$	$\text{tg} \beta$	$\alpha, ^\circ$	$\text{tg} \alpha$	$\beta, ^\circ$	$\text{tg} \beta$
20	39	0,8	64	1,368	10,5	0,018	13,5	0,024
30	43,5	0,96	51,5	1,263	12	0,021	12,5	0,022
40	52	1,28	49,5	1,158	16	0,029	11,5	0,020
50	60,5	1,76	46,5	1,053	22	0,039	10,5	0,018
60	67,5	2,4	46,5	1,053	28,5	0,054	10,5	0,018

Залежності логарифма в'язкості 1,2-ГОБ (Японія) від зворотної температури (293...343 К) з інтервалом 20 К показують, що експериментальні точки цілком задовільно укладаються на пряму лінію в координатах рівняння Арреніуса. Розраховані на основі експериментальних даних в координатах рівняння Арреніуса значення величини енергії активації в'язкої течії олігомерів знижуються зі збільшенням молекулярної маси і складають для олігомерів з  $M_n = 1500$ ,  $M_n = 2000$ ,  $M_n = 3100$  г/моль відповідно 27,6; 23,4; 22,9 кДж/моль. Незначна розбіжність значень енергії активації для 1,2-ГОБ з молекулярною масою  $M_n = 2000$  і  $M_n = 3100$  г/моль дає підставу вважати, що під дією теплового руху відбувається переміщення не всієї макромолекули, а окремих її ділянок – сегментів з одного положення в інше.

Для процесів переробки полімерних матеріалів важливим показником є індекс течії, що визначається за тангенсом кута нахилу  $\tau = f(\dot{\gamma})$ . Залежності величини напруги зсуву  $\tau$  від градієнта швидкості зсуву  $\dot{\gamma}$  в інтервалі температур 293...353 К (20...80 °С), що застосовуються при технологічній переробці композицій в змішувальному обладнанні, яке обігривається, являють собою прямі лінії, що проходять через початок координат, тобто досліджені олігомери починають текти під дією як завгодно малих напруг (рис. 3).

Для олігомерів марки GI-2000 і GI-3000 (Японія) отримані аналогічні залежності.

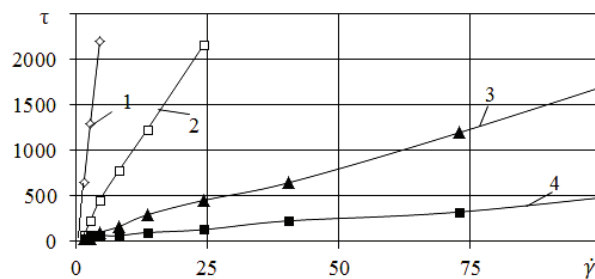


Рис. 3. Залежності зсувних напруг  $\tau$  від швидкості зсуву  $\dot{\gamma}$  олігомери GI-1000 при температурі, °С: 1 – 20; 2 – 40; 3 – 60; 4 – 80

В табл. 4 приведено розраховані за експериментальними даними значення показників  $K$  і  $m$  в рівнянні Оствальда де Віла:

$$\tau = K \cdot \dot{\gamma}^m, \quad (1)$$

де  $m$  – показник індексу течії.

Таблиця 4

Значення показників індексу течії олігомерів GI

Марка	Температура, °С	$K$	Показники	
			$m$	$n^*$
GI-1000	20	1062,2	0,483	0,517
	40	114,5	0,913	0,087
	60	22,1	0,983	0,017
	80	14,5	0,995	0,005
GI-2000	20	1476,7	0,42	0,58
	40	174,5	0,87	0,13
	60	44,6	0,976	0,024
	80	21,8	0,992	0,008
GI-3000	40	402,7	0,775	0,225
	60	76,7	0,956	0,044
	80	29,3	0,986	0,014

Примітка:  $n^*$  – показник відхилення від ньютонівської течії.

З приведених даних (табл. 4) випливає, що значне відхилення від ньютонівської течії для олігомерів спостерігається тільки при температурі 20 °С. Зі збільшенням температури від 40 до 80 °С течія всіх досліджених олігомерів мало відрізняється від течії ньютонівських рідин.

Результати вивчення залежності в'язкості  $\eta$  від швидкості зсуву показують, що всі досліджені олігомери GI характеризуються низьким ступенем структурування. Це обумовлено силами міжмолекулярної взаємодії між ланцюгами олігомеру, оскільки дипольний момент слабополярного олігомеру GI близький до нуля. Тому між ланцюгами макромолекул можлива тільки слабодисперсійна взаємодія. Залежності в'язкості від швидкості зсуву для 1,2-ГОБ з молекулярною масою 1000 наведено на рис. 4. Флуктуаційні сітки олігомерів GI легко руйнуються зі збільшенням швидкості зсуву і особливо з підвищенням температури.

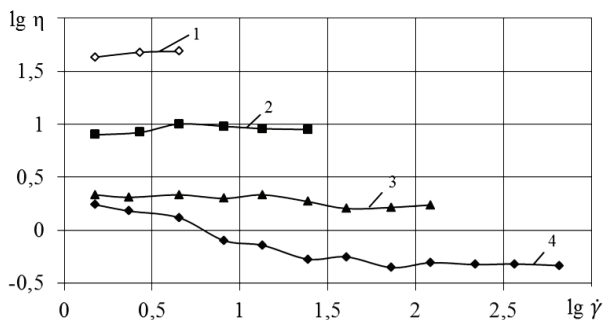


Рис. 4. Залежність в'язкості  $\eta$  від швидкості зсуву  $\dot{\gamma}$  олігомеру GI-1000, при температурах, °С: 1 – 20; 2 – 40; 3 – 60; 4 – 80

Структурна гілка в залежностях майже повністю відсутня. Вочевидь, це пов'язано зі стеричними перешкодами, обумовленими наявністю в олігомерах GI громіздких бічних етильних ланок, що перешкоджає зближенню макромолекул і послаблює їх міжмолекулярну взаємодію.

Завдяки низькій в'язкості і достатньо малим значенням неначисленості олігомери GI можуть розглядатися в якості зв'язуючої основи безрозчинних еластомерних композицій для покриттів і герметиків з високою атмосферостійкістю.

Вплив вмісту каоліну в олігомер GI в межах 0...50 % мас. на в'язкотекучі властивості і структуроутворення наповнених систем показано на рис. 5. В області невеликих концентрацій  $C$  наповнювача (до 20 % мас.) в'язкість композицій для всіх швидкостей зсуву мало відрізняється від в'язкості чистого олігомеру. У цьому випадку структурні складові незначні і течія здійснюється в основному по олігомерному зв'язуючому. При цьому кут нахилу залежності в'язкості від концентрації каоліну не перевищує 6° (табл. 5).

При збільшенні вмісту каоліну в композиції від 20 до 33 % мас. кут нахилу поступово зростає і в області невеликих швидкостей зсуву ( $\dot{\gamma}=1,5...13,5 \text{ c}^{-1}$ ) при 40 °С досягає значень 38...53°.

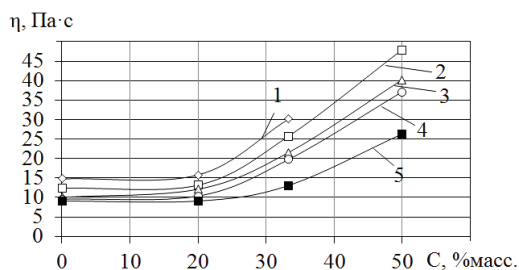


Рис. 5. Залежність в'язкості  $\eta$  композицій на основі олігомерів GI від ступеню наповнення  $C$  при температурі 40 °С та швидкостях зсуву  $\dot{\gamma}$ ,  $\text{c}^{-1}$ : 1 – 1,5; 2 – 2,7; 3 – 4,5; 4 – 8,1; 5 – 13,5

З наведених у табл. 5 даних видно, що в'язкість досліджуваної системи олігомер-наповнювач підвищується плавно в області вмісту 20...33 % каоліну. Згідно отриманих даних оптимальна концентрація каоліну складає приблизно 26 % мас. З цього випливає, що каолін при введенні його в олігомер GI поводить як малоактивний наповнювач. У той час як при введенні активних наповнювачів таких, наприклад, як технічний вуглець [23], досить чітко визначається величина критичної концентрації наповнення (ККН),

що виражається різким зломом залежності в'язкості від ступеня наповнення.

Таблиця 5

Кути нахилу залежностей в'язкості  $\eta$  композицій від ступеню наповнення ( $C$ ) каоліном

Температура, °С	$\dot{\gamma}$ , $\text{c}^{-1}$	0...20	20...33	33...50
		$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$
40	1,5	4	47	—
	2,7	2	43	53
	4,5	6	25	48
	8,1	2	25	46
	13,5	0	11	38
80	1,5	0	10	13
	2,7	0	9	10
	4,5	0	9	8
	8,1	0	8	6
	13,5	1	7	6
	24,3	0	4	2
40,5	0	4	2	

Надлишковий вміст наповнювача, при якому обсягу олігомеру стає недостатньо для суцільного покриття частинок, відповідає області вище ККН. В областях вище ККН внаслідок так званого «сухого тертя» в'язкість системи різко зростає (рис. 6, в). З точки зору фізико-хімічної механіки дисперсних систем [24] таке явище пояснюється поступовим переведенням олігомерного зв'язуючого в плівковий стан і утворенням коагуляційної структури. В коагуляційній структурі частинки наповнювача взаємодіють між собою через тонкі прошарки олігомери і утворюють структурний каркас (рис. 6, б).

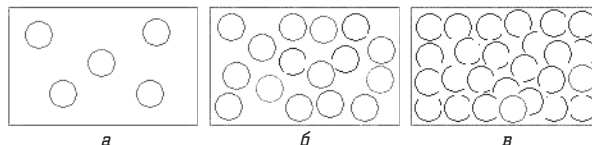


Рис. 6. Схематичний розподіл часток наповнювача в олігомері при ступенях наповнення, % об.: а – 10; б – 18; в – 30,6

При цьому істотний вплив на міцність структури, що утворюється, надають сили адсорбційної взаємодії олігомер – наповнювач. Чим більше сили адсорбційної взаємодії олігомеру з поверхнею наповнювача, тим міцніше структура системи «олігомер – наповнювач».

Досліджено залежності в'язкості олігомеру GI, наповненого каоліном, від швидкості зсуву (рис. 7). Збільшення вмісту каоліну до 50 % мас. в олігомері GI підвищує лише значення в'язкості композицій, проте, практично не змінює характеру їх течії. Нахил структурних гілок наповнених композицій практично однаковий. Коагуляційні структури, що утворюються при наповненні олігомеру GI каоліном, легко руйнуються під дією однорідного зсуву.

Розраховані на основі експериментальних даних значення енергії активації в'язкої течії наповнених каоліном олігомерів GI цілком задовільно вкладаються на прямі лінії в координатах рівняння Арреніуса. При цьому, якщо для ненаповненого олігомеру GI величина енергії активації в'язкої течії ( $E_{\text{акт}}$ ) дорівнює 27,6 кДж/моль,



то збільшення вмісту каоліну призводить не до підвищення  $E_{\text{акт}}$ , а навпаки, до її зниження:

- 23,3 кДж/моль при 20 % мас. каоліну;
- 18,9...19,1 кДж/моль при 33–50 % мас. каоліну.

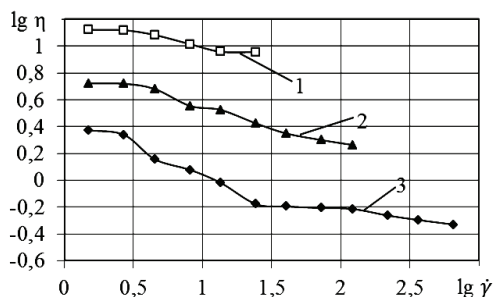


Рис. 7. Залежності в'язкості  $\lg \eta$  олігомеру GI-1000, наповненого каоліном (20 % мас.) від швидкості зсуву  $\lg \dot{\gamma}$  при температурах, °С: 1 – 40; 2 – 60; 3 – 80

Подібне явище з точки зору утворення коагуляційних структур пояснюється зниженням сил міжмолекулярної взаємодії при введенні в олігомер в якості наповнювача каоліну і недостатньою адгезійною міцністю адсорбційних шарів олігомеру на поверхні частинок наповнювача.

Введення в композицію з вмістом 20 % мас. каоліну невеликої кількості структуруючої добавки – аеросилу А-175 (5 % мас.) призводить до підвищення величини енергії активації в'язкої течії до 28,6 кДж/моль. Крім того, введення аеросилу забезпечує композиції тиксотропні властивості. На відміну від композицій без аеросилу, криві навантаження-розвантаження яких практично збігаються, композиції з аеросилом показують досить широку петлю гістерезису (рис. 8).

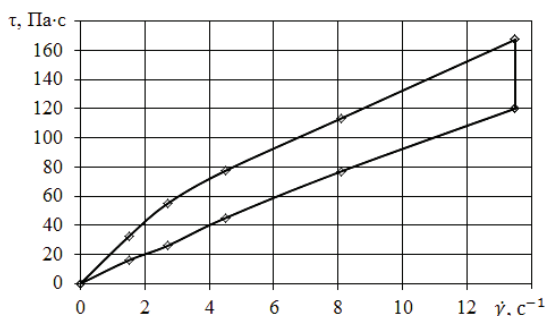


Рис. 8. Криві «навантаження – розвантаження» композицій, наповнених 20 % каоліну з додаванням 5 % аеросилу А-175 при 40 °С

Затвердження композицій, отриманих на основі олігомерів NISSO серії GI відбувається у присутності стандартного затверджувача толуїлендіізоціаната при кімнатній температурі ( $20 \pm 2$  °С) протягом 1 доби. Стабільні значення твердості досягаються після 5–7 діб. Затверджені покриття, отримані із наповненого каоліном (20 % мас.) і аеросилом (5 % мас.) олігобутадієну характеризуються високою адгезією до сталі Ст3, більше 5 МПа при відриві, без використання ґрунтовок і адгезивів.

## 7. SWOT-аналіз результатів досліджень

**Strengths.** Перевагою досліджених олігомерів GI є можливість використання їх в якості основи безрозчинних

екологічно безпечних композицій для покриттів та герметиків з високою адгезією без використання спеціальних ґрунтовок і адгезивів. Наявність гідроксильних груп дає можливість здійснювати структурування композицій з використанням діізоціанатів при кімнатній температурі з метою отримання озоностійких герметиків та захисних покриттів. Це дозволить скоротити енергетичні затрати при затвердженні композицій.

**Weaknesses.** Недоліком олігомерів є низька структурна в'язкість, внаслідок чого виникає необхідність введення структуруючої добавки – аеросилу.

**Opportunities.** Виробництво покриттів на основі рідких олігобутадієнів дає можливість отримувати безрозчинні композиції, що буде вирішувати екологічну проблему на виробництві. Наповнення каоліном водночас буде зменшувати собівартість продукції.

**Threats.** Слід зазначити, що обрані олігомери мають достатньо високу вартість і відсутність аналогів на українському ринку. Тому це може призвести до перешкод широкому впровадженню розроблених композицій.

## 8. Висновки

1. Досліджено залежність в'язкості гідрованих олігомерів GI від величини їх молекулярної маси. Отримані дані показують, що з підвищенням температури, спостерігається послаблення сил міжмолекулярної взаємодії в олігомерах зі збільшенням молекулярної маси.

2. Досліджено вплив температури на в'язкість олігомерів GI та наповнених композицій на їх основі. Визначили, що збільшення вмісту каоліну з 20 до 33–50 мас. % каоліну призводить до зниження енергії активації в'язкої течії з 23,3 до 18,9...19,1 кДж/моль. Подібне явище пояснюється зниженням сил міжмолекулярної взаємодії при введенні в олігомер в якості наповнювача каоліну і недостатньою адгезійною міцністю адсорбційних шарів олігомеру на поверхні частинок наповнювача.

3. Визначено показники індексу течії  $m$  при 40 °С для олігомерів GI-1000, GI-2000, GI-3000, які дорівнюють 0,913; 0,87 та 0,775 відповідно, що є важливими для процесів переробки полімерних матеріалів.

4. Досліджено вплив каоліну як наповнювача на структурно-механічні характеристики олігомерів GI. Визначено, що у зв'язку з низькою структурною в'язкістю олігомерів GI для практичного використання в якості зв'язуючої основи полімерних композиційних матеріалів необхідно додатково вводити до них структуруючі добавки, наприклад – аеросил.

Визначено, що покриття, отримані із наповненого каоліном (20 % мас.) і аеросилом (5 % мас.) олігомеру GI характеризуються високою адгезією до сталі Ст3, більше 5 МПа при відриві, без використання ґрунтовок і адгезивів.

## Література

1. Барабаш, А. Д. Особенности проектирования рецептур коррозионностойких материалов на основе жидких каучуков [Текст] / А. Д. Барабаш, Д. Е. Барабаш // Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. – 2015. – Вып. 2(9). – С. 47–54.
2. Турчанинов, В. И. Технология кровельных и гидроизоляционных материалов [Текст]: учебное пособие / В. И. Турчанинов. – Оренбург: ООО ИПК «Университет», 2012. – 285 с.

3. Композиция для покрытий [Электронный ресурс]: Патент № 2190002 РФ, МПК С 09 D175/08 / Медведев В. П., Огрель А. М., Лукьяничев В. В., Хамидулин М. Г. – заявл. 14.08.2000; опубл. 27.09.2002. – Режим доступа: \www/URL: <http://www.findpatent.ru/patent/219/2190002.html>
4. Бакирова, И. Н. Полиуретановый герметик на основе серосодержащего олигоэфируретанового регенерата [Текст] / И. Н. Бакирова, Э. И. Галеева // Энциклопедия инженера-химика. – 2012. – № 1. – С. 19–22.
5. Ямский, В. А. Влияние гидроксилсодержащих олигомеров на свойства двухкомпонентных полиуретановых ЛКМ [Текст] / В. А. Ямский, В. А. Кофтык, М. Н. Полякова, Л. Г. Воробьева // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2008. – № 6. – С. 14–17.
6. Park, H.-S. Preparation and characterization of weather resistant silicone/acrylic resin coatings [Text] / H.-S. Park, S.-R. Kim, H.-J. Park, Y.-C. Kwak, H.-S. Hahm, S.-K. Kim // Journal of Coatings Technology. – 2003. – Vol. 75, № 1. – P. 55–64. doi:10.1007/bf02697923
7. McKeen, L. W. Elastomers and Rubbers [Text] / L. W. McKeen // Permeability Properties of Plastics and Elastomers. – 2017. – P. 209–247. doi:10.1016/b978-0-323-50859-9.00010-5
8. Decker, C. Weathering resistance of waterbased UV-cured polyurethane-acrylate coatings [Text] / C. Decker, F. Masson, R. Schwalm // Polymer Degradation and Stability. – 2004. – Vol. 83, № 2. – P. 309–320. doi:10.1016/s0141-3910(03)00276-3
9. Thomson, T. Polyurethane Chemistry in Brief [Text] / T. Thomson // Polyurethanes as Specialty Chemicals. – CRC Press, 2004. – 208 p. doi:10.1201/9781420039665.ch2
10. Нистратов, А. В. Физико-химические принципы разработки рецептур и технологии композиций на основе олигоиолов, олигодиенов и олигоэфиров, используемых для получения полимерных материалов с улучшенными технико-эксплуатационными характеристиками [Текст]: автореф. дис. д-ра техн. наук: 02.00.06 / А. В. Нистратов. – Волгоград: Волгоградский государственный технический университет, 2014. – 48 с.
11. GI Series / Both-end Hydroxyl Group-terminated Hydrogenated Polybutadiene [Electronic resource] // NIPPON SODA CO., LTD. – 2012. – Available at: \www/URL: <http://www.nippon-soda.co.jp/pb/list.html#gi>. – 20.01.2017.
12. Zhang, J. Preparation and characterization of low-temperature hydrogenated nitrile butadiene rubber hybrid with hydrogen bonds for the sealing applications [Text] / J. Zhang, W. Zao, L. Wang, Y. Zhao // Materials & Design. – 2013. – Vol. 52. – P. 896–904. doi:10.1016/j.matdes.2013.06.040
13. Украинская, С. И. Новые полиуретановые эластомеры с улучшенными молекулярными характеристиками на основе олигобутадиеنديолов [Текст]: автореф. дис. канд. техн. наук: 02.00.06 / С. И. Украинская. – Волгоград: Волгоградский государственный технический университет, 2013. – 24 с.
14. Ebnasajjad, S. Characteristics of Adhesive Materials [Text] / S. Ebnasajjad, A. H. Landrock // Adhesives Technology Handbook. – Elsevier BV, 2015. – P. 84–159. doi:10.1016/b978-0-323-35595-7.00005-x
15. Ebnasajjad, S. Characteristics of Adhesive Materials [Text] / S. Ebnasajjad // Handbook of Adhesives and Surface Preparation. – Elsevier BV, 2011. – P. 137–183. doi:10.1016/b978-1-4377-4461-3.10008-2
16. Shull, K. R. Contact mechanics [Text] / K. R. Shull // Adhesion Science and Engineering. – Elsevier BV, 2002. – P. 577–604. doi:10.1016/b978-0-444-51140-9.50042-1
17. Gilbert, M. Brydson's Plastics Materials [Text] / by ed. M. Gilbert. – Ed. 8. – Elsevier BV, 2017. – 859 p. doi:10.1016/c2014-0-02399-4
18. Chen, A. T. Polyurethane coatings for metal and plastic substrates [Text] / A. T. Chen, R. T. Wojcik // Metal Finishing. – 2010. – Vol. 108, № 11–12. – P. 108–121. doi:10.1016/s0026-0576(10)80220-x
19. Petrie, E. M. Resistance of adhesives, sealants, and coatings to corrosive environments [Text] / E. M. Petrie // Metal Finishing. – 2010. – Vol. 108, № 9. – P. 38–40. doi:10.1016/s0026-0576(10)80187-4
20. Zvonkina, I. J. Tuning the mechanical performance and adhesion of polyurethane UV cured coatings by composition of acrylic reactive diluents [Text] / I. J. Zvonkina, M. Hilt // Progress in Organic Coatings. – 2015. – Vol. 89. – P. 288–296. doi:10.1016/j.porgcoat.2015.08.006
21. Zmihorska-Gotfryd, A. Coating compositions based on modified phenol-formaldehyde resin and urethane prepolymers [Text] / A. Zmihorska-Gotfryd // Progress in Organic Coatings. – 2004. – Vol. 49, № 2. – P. 109–114. doi:10.1016/j.porgcoat.2003.09.002
22. Медведев, Г. В. Разработка полиуретановых материалов с повышенной атмосферостойкостью [Текст] / Г. В. Медведев, М. А. Ваниев, О. О. Тужиков, А. А. Рыжкина, И. А. Новаков // Известия Волгоградского государственного технического университета. – 2015. – № 4 (159). – С. 91–94.
23. Пушкарев, Ю. Н. Эбонитовые композиции и покрытия на основе олигобутадиенов [Текст] / Ю. Н. Пушкарев. – Х.: Бурун Книга, 2012. – 172 с.
24. Тагер, А. А. Физико-химия полимеров [Текст] / А. А. Тагер; под ред. А. А. Аскадского. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Научный мир, 2007. – 576 с.

#### РАЗРАБОТКА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ПОКРЫТИЙ И ГЕРМЕТИКОВ С ПОВЫШЕННОЙ АТМОСФЕРОСТОЙКОСТЬЮ

Изучены закономерности реологического поведения олигобутадиенов NISSO серии GI с гидрированными винильными звеньями и концевыми гидроксильными группами. Определено, что 1,2-олигобутадиеنديолы могут рассматриваться в качестве связующей основы безрастворных эластомерных композиций для покрытий и герметиков с высокой атмосферостойкостью. Показана необходимость дополнительного введения в качестве структурирующей добавки аэросила.

**Ключевые слова:** защитные покрытия, гидрированный олигобутадиеنديол, реологические свойства, влияние наполнителя, атмосферостойкие свойства.

*Сайтарли Світлана Вікторівна, аспірант, кафедра прикладної екології, технологій полімерів та хімічних волокон, Київський національний університет технологій та дизайну, Україна, e-mail: svetlanasaitarly@gmail.com, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-1344-444X>*

*Плаван Вікторія Петрівна, доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри прикладної екології, технологій полімерів та хімічних волокон, Київський національний університет технологій та дизайну, Україна, e-mail: plavan.vp@knu.edu.ua, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-9559-8962>*

*Пушкарьов Юрій Миколайович, кандидат технічних наук, доцент, кафедра органічних і фармацевтичних технологій, Одеський національний політехнічний університет, Україна, e-mail: pushkarev\_yura@i.ua, ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-4976-9630>*