

# ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОУСТОЙЧИВОСТИ И ПРОЧНОСТНЫХ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОЛИМЕР-ПОЛИМЕРНЫХ СВЯЗУЮЩИХ

**Озода Шермахаматовна САБИРОВА**

доктор философии по (PhD) техническим наукам  
Наманганский государственный технический университет  
Наманган, Узбекистан

## Аннотация

В данной статье рассматривается созданная на основе научно-методических принципов эффективная технология производства композиционных полимеров и лакокрасочных материалов на основе эпоксидных, полиэфирных и алкидных полимеров.

**Ключевые слова:** полиэфирные и алкидные полимеры, эластичное покрывающее основание, внутренние напряжения.

## KOMPOZITSION POLIMER-POLIMER BOG'LOVCHI MATERIALLARNING ISSIQLIK HOLATI, SUV SHIMUVCHANLIGI HAMDA MUSTAHKAMLIK XUSUSIYATLARINI O'RGANISH

Texnika fanlari bo'yicha (PhD) falsafa doktori

Namangan, O'zbekiston

Ushbu maqolada ilmiy-metodik tamoyillar asosida epoksid, poliefir va alkid polimerlari negizida kompozitsion polimerlar hamda lak-bo'yoq materiallarini

**Tayanch so'zlar:** poliefir va alkid polimerlari, qoplamali elastik asos, ichki kuchlanishlar.

Сегодня в мире наблюдается большой спрос на строительные материалы, в том числе теплоизоляционные листовые материалы, для изготовления которых необходимы доступные полимерные связующие с высокими физико-химическими, теплоустойчивыми и другими эксплуатационными свойствами [1, 2].

В этой связи одной из важных задач является разработка композиционных полимерных связующих и клеевых материалов на их основе из местного и вторичного сырья с высокими теплоустойчивыми свойствами для получения строительных теплоизоляционных листовых материалов и других производств.

Как известно [3–14], клеи представляют собой индивидуальные вещества или смеси органических, элементоорганических либо неорганических соединений, обладающих высокой адгезией, когезионной прочностью, достаточной пластичностью и долговечностью в условиях эксплуатации, а также способных отверждаться с образованием прочных клеевых соединений.

В мировой практике большое значение придается научным исследованиям, направленным на создание эффективных и доступных строительных материалов, в том числе композиционных полимерных и клеевых связующих на их основе, получаемых из местного сырья и отходов промышленных производств и обладающих высокими тепловодостойкими свойствами. Такие материалы находят применение при изготовлении строительных листовых теплоизоляционных и других изделий. В этой связи разработка и совершенствование физико-химических свойств, повышение качества композиционных полимерных связующих и клеев на их основе, а также оптимизация технологий их получения приобретают особую актуальность.

В Республике Узбекистан проводятся научно-исследовательские работы и достигнуты определенные результаты в области создания композиционных полимерных связующих и клеевых материалов на основе местного сырья и отходов производств. Однако существующие разработки не в полной мере удовлетворяют требованиям производства строительных теплоизоляционных листовых материалов, в том числе на основе базальтового волокна, выпускаемых АО «Узметкомбинат».

В этой связи разработка эффективных импортозамещающих композиционных полимерных и клеевых связующих на основе местного и вторичного сырья, а также технологий их получения, обладающих повышенной тепловодостойкостью, является актуальной научно-технической задачей.

**Целью исследования** является повышение тепло- и водостойкости мочевиноформальдегидных полимерных связующих, а также прочности при сдвиге клеевых соединений на их основе посредством химической модификации с введением в состав меламиновой, акрилонитрильной смол и реакционноспособных соединений.

Объектом являются мочевиноформальдегидная, меламиновая и акрилонитрилов смолы, едкий натрий, хлористый цинк, уротропин, хлористый аммоний и композиции на их основе, а также клея К-153.

Физико-механические свойства разрабатываемых композиционных полимерных связующих, включая теплостойкость, водопоглощение и прочность при сдвиге клеевых соединений, были определены общепринятыми методами [4–8], разрешенными к применению в странах СНГ.

Для проведения исследования в области химической модификации с целью повышения тепловодостойкости мочевиноформальдегидного полимерного связующего были выбраны акрилонитриловая и меламиновая смолы, имеющие высокую теплостойкость, водостойкость и реакционную способность.

В соответствии с разрабатываемыми представлениями необходимо было выяснить влияние меламина и полиакрилонитрила на процесс структурообразования композиции и в конечном счете на тепло- и водостойкость мочевиноформальдегидного полимерного связующего.

Далее с целью выявления эффективного отвердителя были исследованы теплостойкости разрабатываемых полимер-полимерных композиций, отвержденных различными реакционноспособными соединениями, на примере мочевиноформальдегидной и полиакрилонитриловой композиции. Теплостойкость полимерных композиций была исследована по методике [1, 2].

В таблице 1 представлены значения теплостойкости полимер-полимерных клеевых связующих в зависимости от соотношения мочевиноформальдегидной смолы (МФС) и полиакрилонитрила (ПАН),

отвержденных с использованием различных реакционноспособных соединений.

Как следует из таблицы 4.4, теплостойкость композиционных связующих с увеличением содержания полиакрилонитрила в составе мочевиноформальдегидной смолы монотонно возрастает. Высокие значения теплостойкости полимер-полимерных композиций наблюдаются при следующих соотношениях мочевиноформальдегидной смолы и полиакрилонитрила – от 50:50 до 10:90. При соотношении 50:50 теплостойкость составляет 250–256 °С; при 40:60 – 260–275 °С; при 30:70 – 286–292 °С; при 20:80 – 292–306 °С; при 10:90 – 300–326 °С, что в полной мере соответствует требованиям производства теплоизоляционных листовых материалов на основе базальтовых волокнистых материалов.

**Таблица 1.**

**Теплостойкость рассматриваемых композиционных полимер-полимерных связующих в зависимости от соотношения мочевиноформальдегидной смолы (МФС) и полиакрилонитрила при различных отвердителях**

| № | Соотношение МФС и ПАН, масс.ч | 90:10                   | 80:20 | 70:30 | 60:40 | 50:50 | 40:60 | 30:70 | 20:80 | 10:90 |
|---|-------------------------------|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|   | Отвердители, масс.ч           | Теплостойкость маернала |       |       |       |       |       |       |       |       |
| 1 | Едкий натрий (40%) 0,3-0,7    | 120                     | 150   | 180   | 210   | 250   | 270   | 290   | 300   | 320   |
| 2 | Хлорный цинк (50%) 1,62       | 125                     | 156   | 190   | 220   | 255   | 275   | 292   | 306   | 326   |
| 3 | Уротропин 7,7                 | 118                     | 148   | 186   | 208   | 248   | 268   | 286   | 292   | 300   |
| 4 | Хлорный аммоний 0,025-0,1     | 122                     | 152   | 186   | 212   | 256   | 272   | 290   | 302   | 322   |

При этом теплостойкость всех рассмотренных полимер-полимерных композиционных связующих-клеев, отвержденных различными реакционноспособными соединениями (катализаторами), в целом находится в близких пределах. Однако необходимо отметить, что они существенно различаются по стоимости. Так, по состоянию на 10.07.2022 год согласно данным flagma.uz цена 1 кг едкого натрия составляла 19 500 сумов (150 руб.), хлористого цинка – 80 000 сумов (400 руб.), уротропина – 40 000 сумов (200

р

у

б

х

Исследованием установлено, что наилучшие, в том числе теплостойкие, свойства, а также минимальное водопоглощение характерны для композиционных материалов на основе мочевиноформальдегидной смолы и полиакрилонитрила при их соотношении 50:50 и 60:40 (масс. ч.), а также для композиционных связующих на основе мочевиноформальдегидной и меламиновой смол при соотношении 100:6. Указанные композиции

В связи с этим в дальнейшем были исследованы теплостойкость и поведение при длительном воздействии повышенных температур разрабатываемых композиционных материалов марок МФС-ПАН-1, МФС-ПАН-2, МФС-МС-1, а также общеизвестного клея К-153 российского производства.

В таблице 2 представлены сравнительные данные теплового старения композиционных клеевых соединений на основе клея К-153 и разрабатываемых полимер-полимерных связующих МФС-ПАН-1, МФС-ПАН-2 и МФС-МС-1.

**Таблица 2.**

**Сравнительные данные теплового старения клеевых соединений в композиционных полимер-полимерных клеях при температурах эксплуатации до 600 °С**

| Марка клея | Условия старения |                      | Разрушающее напряжение при сдвиге, $\sigma_{сд}$ МПа |      |      |                |      |      |
|------------|------------------|----------------------|--|------|------|----------------|------|------|
|            | Тем-ра, °С       | Продолжительности, ч | В исходном состоянии                                 |      |      | После старения |      |      |
|            |                  |                      | - 60°С   | 20°С | 60°С | - 60°С         | 20°С | 60°С |
| К-153      | 60               | 500                  | 9,1  | 9,7  | 9,0  | 9,5            | 10,5 | 8,9  |
| МФС-МС-1   | 60               | 500                  | 17,4   | 18,0 | 17,8 | 18,4           | 19,2 | 16,2 |
| МФС-ПАН-1  | 60               | 500                  | 29   | 31   | 30   | 29             | 32   | 30   |
| МФС-ПАН-2  | 60               | 500                  | 28   | 30   | 29   | 30             | 31   | 28   |

При рассмотрении композиционных клеев, как следует из таблицы 1, установлено, что при температуре 600 °С и длительности воздействия 500 часов наилучшие результаты демонстрируют разработанные композиционные полимер-полимерные связующие клеи марок МФС-ПАН-1 и МФС-ПАН-2. Так, прочность при сдвиге клея К-153 в исходном состоянии составляет 9,7 МПа, тогда как для клея МФС-ПАН-1 – 18,0 МПа. Для разработанных

композиционных клеев МФС-ПАН-1 и МФС-ПАН-2 данный показатель составляет 31,0 МПа и 30,0 МПа соответственно.

При воздействии температур в диапазоне от  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $+60\text{ }^{\circ}\text{C}$  наблюдается незначительное снижение прочности. Например, при  $+60\text{ }^{\circ}\text{C}$  прочность при сдвиге клея К-153 составляет 8,9 МПа, тогда как для МФС-ПАН-1 – 16,2 МПа. Прочность при сдвиге разработанных композиционных полимер-полимерных клеев МФС-ПАН-1 и МФС-ПАН-2 составляет 30,0 МПа и 28,0 МПа соответственно. Полученные значения удовлетворяют требованиям, предъявляемым к теплоизоляционным базальтовым листовым материалам, применяемым в условиях АО «Узметкомбинат».

Следует отметить, что при длительном действии повышенной температуры на клеевые соединения происходит изменение прочности вследствие термической или термоокислительной деструкции или термических напряжений из-за разности коэффициентов линейного расширения склеиваемых материалов и клея. Последнее обстоятельство является в значительной степени определяющим при эксплуатации клеевых соединений в условиях низких температур или резких температурных перепадов. Если склеиваемые материалы под воздействием температуры высыхают и при этом деформируются, в них также возникают внутренние напряжения (в том числе влажностные), которые могут оказывать более разрушительное воздействие, чем термические. В связи с этим важным является установление преобладающего механизма старения.

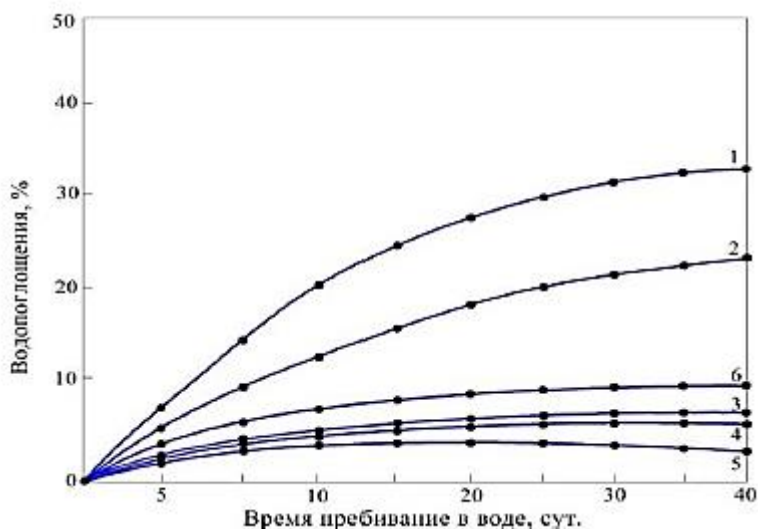
Общие закономерности, проявляющихся при тепловом старении клеевых соединений, сводятся в основном к следующему.

Жесткие, сильно сшитые полимеры обладают высокой устойчивостью к термоокислительной деструкции, однако в процессе теплового старения в них возникают значительные внутренние напряжения, что может приводить к существенному снижению прочности при незначительной потере массы. Менее сшитые или более эластичные структуры способствуют релаксации возникающих напряжений.

Аналогичный эффект достигается при использовании подслоя в виде эластичных полимерных грунтов под жесткие клеевые системы. При длительном воздействии повышенных (а в отдельных случаях и пониженных) температур может изменяться состояние поверхности склеиваемых материалов.

Были также исследованы водопоглощительные свойства разрабатываемых полимер-полимерных композиций.

На рисунке 1 приведены результаты исследования зависимости водопоглощения разработанных модифицированных полимер-полимерных композиционных связующих-клеев от длительности выдержки образцов в воде (до 40 суток).



*Соотношения мочевиноформальдегидной смолы и полиакрилонитрила составляют: 1 – 90:10; 2 – 70:30; 3 – 50:50; 4 – 40:60; 5 – 10:90; 6 – 100 масс. ч. МФС: 6 масс. ч. меламин.*

**Рисунок 1. Зависимость водопоглощения полимер-полимерных композиций от времени пребывания образца в воде при различных соотношениях мочевиноформальдегидной смолы и полиакрилонитрила.**

Все рассмотренные образцы на рисунке – 90:10; 70:30; 50:50; 40:60 и 10:90 демонстрируют повышение водопоглощения при увеличении времени выдержки в воде. При этом наименьшее водопоглощение наблюдается у образцов при соотношении МФС и ПАН 50:50; 40:60 и 10:90.

Как видно из кривых 3, 4, 5, 6 рисунка, 1 степень водопоглощения образцов во всех случаях увеличивается в течение 30 дней. При дальнейшем

пребывании в воде водопоглощение образцов сильно замедляется и практически сохраняется на этом уровне до 40 дней, то есть увеличение водопоглощения не происходит.

Для сравнения параллельно была исследована водостойкость композиции при соотношении МФС и ПАН под номером 1 и 2. Как видно из кривых 1 и 2, водопоглощение у этих образцов резко отличается от модифицированных и находится в области 30 и 22 процентов соответственно.

Были исследованы клеящие способности полимерных композиций МФС-ПАН-1, МФС-ПАН-2, МФС-МС-1 и клея К-153.

В таблице 3 приведены изменения прочности при сдвиге клеевых соединений на основе указанных полимерных композиционных связующих со стеклом после выдержки в воде в течение 30 суток, а также после хранения в складских условиях и на открытой площадке в течение 5 месяцев при нормальной температуре (20–22 °С).

**Таблица 3.**

**Изменение прочности при сдвиге клеевых соединений стекла после выдержки 30 суток в воде, в складе**

| Вид и марки полимерного связующего-клея | Склеиваемые материалы | Уменьшение прочности сдвига после выдержки при температуре 20-25 <sup>0</sup> С |  |  |
|---|-----------------------|---|--|--|
|   |                       | В воде в течение 30 суток   | В складских условиях в течение 5 месяцев | На открытой площадке в течение 5 месяцев |
| К-153<br>российского производства       | Стекло                | 20  | 5  | 5  |
| МФС-ПАН-1                               | Стекло                | 10  | 5  | 5  |
| МФС-ПАН-2                               | Стекло                | 6   | 4  | 3  |
| МФС-МС-1                                | Стекло                | 5   | 3  | 2  |

Как следует из таблицы 2, прочность при сдвиге клеевых соединений на основе клея К-153 и модифицированных композиционных полимерных клеев МФС-ПАН-1, МФС-ПАН-2 и МФС-МС-1 при нормальной температуре (20–22 °С) после выдержки в воде в течение 30 суток снижается на 20 %, 10 %, 6 % и 5 % соответственно.

Полученные данные свидетельствуют, что композиционные клеи МФС-ПАН-1, МФС-ПАН-2 и МФС-МС-1 лучше сохраняют прочность при сдвиге в водной среде по сравнению с клеем К-153. Кроме того, при хранении в

складских условиях и на открытой площадке у композиций МФС-ПАН-1 и МФС-ПАН-2 наблюдается более высокая сохранность прочности при сдвиге по сравнению с клеем К-153.

В результате исследования влияния различных реакционноспособных соединений (едкого натрия, хлористого цинка, уротропина и хлористого аммония) на процесс отверждения композиционных связующих на основе мочевиноформальдегидной смолы и полиакрилонитрила при различных соотношениях компонентов было установлено, что теплостойкость полимер-полимерных композиционных связующих-клеев, отверженных указанными отвердителями, в целом находится в близких пределах и характеризуется незначительными различиями. С учетом экономической целесообразности для дальнейших исследований в качестве отвердителя был выбран хлористый аммоний.

При длительном действии повышенной температуры на клеевые соединения на основе полимерных связующих К-153, МФС-МС-1, МФС-ПАН-1, МФС-ПАН-2 наилучшие результаты показали композиционные полимер-полимерные связующие клеи на основе МФС-ПАН-1 и МФС-ПАН-

Изучение водостойкости рассматриваемых полимерных связующих на основе полимерного связующего МФС-ПАН в различных соотношениях показало, что наименьшее водопоглощение наблюдается у образцов МФС и ПАН 50:50, 40:60 и 10:90.

Определено, что после выдержки в воде в течение 30 суток прочность при сдвиге клеевых соединений со стеклом на основе композиционных полимерных связующих МФС-ПАН-1 и МФС-ПАН-2 и МФС-МС-1 лучше сохраняется по сравнению с клеем К-153. В то же время при хранении в складских условиях и на открытой площадке у композиций МФС-ПАН-2 и МФС-МС-1 также наблюдается более высокая сохранность прочности при сдвиге по сравнению с клеем К-153.

Таким образом, экспериментально установлено, что среди композиционных полимер-полимерных связующих наилучшие показатели тепловодостойкости, а также прочности на сдвиг в водной среде демонстрируют разработанные клеевые составы на основе модифицированных мочевиноформальдегидных смол и клея К-153 – марки МФС-ПАН-2, МФС-ПАН-1 и МФС-МС-1.

### **ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ЛИТЕРАТУРЫ:**

1. Сухарев М.Ф. Производство теплоизоляционных материалов и изделий. Учебник для подготовки рабочих на производстве. – Москва: Высшая школа, 1969. – 304 с.
2. Горяйнов К.Э., Коровникова В.В. Технология производства полимерных и теплоизоляционных изделий. – Москва: Высшая школа, 1975. – 296 с.
3. Иванова З.Г., Соболевский М.В.В кн.: Клеи и технология склеивания. Под ред. Д.А. Кардашова. – Москва: Оборонгиз.1980.
4. Соболевский М.В., Кардашов Д.А., Хрипунов М.А. В кн.: Клеи и технология склеивания, под ред. Д.А. Кардашова. – Москва: Оборонгиз, 1980. – 139 с.
5. Соловьева В.Н., Кардашов Д.А В кн.: Клеи и технология склеивания. Под ред. Д.А. Кардашова. – Москва: Оборонгиз, 1980.
6. Вабаоя Ю.Ф., Кийслер К.Р. В кн.: Синтез фенолоформальдегидных клеевых смол и старение клеевого соединения. – Таллин: Таллинский политехнический институт, 1981.
7. Темкина Р.З. Технология синтетических смол и клеев. – Москва: Лесная промышленность, 1985. – 287 с.
8. Кардашов Д.А. В кн.: Фенолоформальдегидные смолы и клеи на их основе. – Таллин: Таллинский политехнический институт, 2004. – 412 с.

9. Бурындин В.Г., Глухих В.В. Синтез, свойства и применение карбамидоформальдегидного предконденсата: моногр. – Екатеринбург: Уралский государственный лесотехнический университет, 2010. – 77 с.

10. Романов Н.М. Химия карбамидо- и меламиноформальдегидных смол / Н.М. Романов. – М: ООО «Адвансед-Солюшнз», 2016. – 528 с.

11. Tadashi Ashida & Mitsukazu OchiStructure and adhesive properties of epoxy resins modified with acrylicparticles // Journal Of Adhesion Science And Technology. V. 11, 2007 - Issue 4, pp. 519-530.

12. Abolfazl Tutunchi, Rahman Kamali & Abbas Kianvash. Adhesive strength of steel–epoxy composite joints bonded with structural acrylic adhesives filled with silica nanoparticles // Journal Of Adhesion Science And Technology. V. 50, 2015 - Issue 4, pp.564-572.

13. M.G. Babakhanova, K.S. Negmatova, S.U. Sultonov, M.A. Babakhanova, Investigation of the influence of fillers on the adhesive properties of composite polymer coatings Thematics Journal of Chemistry ISSN 2250-382X Vol. 6 No. 1 (2022) SJIF 2022: 4.582 C:12-16 <https://doi.org/10.5281/zenodo.6562755>.