

Ю. Н. Хакимуллин, М. С. Лисаневич,

Р. Ю. Галимзянова

**НЕОТВЕРЖДАЕМЫЕ
ГЕРМЕТИЗИРУЮЩИЕ
КОМПОЗИЦИИ
НА ОСНОВЕ
БУТИЛКАУЧУКА**

Монография



Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Казанский национальный исследовательский
технологический университет»

Ю. Н. Хакимуллин, М. С. Лисаневич,
Р. Ю. Галимзянова

НЕОТВЕРЖДАЕМЫЕ
ГЕРМЕТИЗИРУЮЩИЕ
КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ
БУТИЛКАУЧУКА

Монография

Казань
Издательство КНИТУ
2017

УДК 678.742.4

ББК 3572

X16

*Печатается по решению редакционно-издательского совета
Казанского национального исследовательского технологического университета*

Рецензенты:

канд. хим. наук Л. А. Тарасов

д-р техн. наук, проф. Л. А. Абдрахманова

Хакимуллин Ю. Н.

X16 Неотверждаемые герметизирующие композиции на основе бутилкаучука : монография / Ю. Н. Хакимуллин, М. С. Лисаневич, Р. Ю. Галимзянова; Минобрнауки России, Казан. нац. исслед. технол. ун-т. – Казань : Изд-во КНИТУ, 2017. – 148 с.

ISBN 978-5-7882-2235-6

Рассмотрены общие принципы и особенности получения неотверждаемых герметиков на основе бутилкаучука, изучена взаимосвязь их состава, структуры и свойств, подробно рассмотрены свойства и области применения.

Предназначена для научных и инженерно-технических работников, занимающихся разработкой, производством и применением герметизирующих композиций на основе бутилкаучука, а также для преподавателей, аспирантов и магистров химико-технических специальностей вузов.

Подготовлена на кафедре «Химия и технология переработки эластомеров».

УДК 678.742.4

ББК 3572

ISBN 978-5-7882-2235-6

© Хакимуллин Ю. Н., Лисаневич М. С.,
Галимзянова Р. Ю., 2017

© Казанский национальный исследовательский
технологический университет, 2017

Содержание

Введение	4
Глава 1. Герметики на основе бутилкаучука и их виды	5
1.1. Герметизирующие материалы на основе эластомеров и их виды	5
1.2. Отверждаемые герметики	9
1.3. Неотверждаемые герметики	14
1.3.1. Высыхающие герметики	14
1.3.2. Герметики невысыхающего (неотверждаемого) типа	18
1.3.3. Невысыхающие (неотверждаемые) герметики на основе бутилкаучука	28
1.4. Термопластичные герметики неотверждаемого типа	35
Литература	41
Глава 2. Состав и свойства неотверждаемых герметиков на основе бутилкаучука	47
2.1. Адгезионные и модифицирующие добавки	47
2.2. Пластификаторы неотверждаемых герметиков на основе бутилкаучука	58
2.3. Влияние технологических добавок на свойства неотверждаемых герметиков	64
2.4. Наполнители неотверждаемых герметиков на основе бутилкаучука	85
2.5. Влияние термопластичных добавок на свойства неотверждаемых герметиков на основе бутилкаучука	106
2.6. Оптимизация составов неотверждаемых герметиков на основе бутилкаучука	116
Литература	122
Глава 3. Влияние молекулярной массы бутилкаучука на свойства неотверждаемых герметиков на его основе	128
3.1. Деструкция бутилкаучука органическими пероксидами. Герметики на основе деструктированного бутилкаучука	128
3.2. Неотверждаемые герметики на основе радиационных бутилрегенератов	140
Литература	144

Введение

Герметизирующие материалы на основе эластомеров нашли широкое применение практически во всех сферах человеческой деятельности. Среди них достойное место занимают неотверждаемые герметики невысыхающего типа, в первую очередь на основе бутилкаучука (БК) и полиизобутилена, благодаря своим высоким гидроизоляционным свойствам, атмосферостойкости и выдающейся газо- и паронепроницаемости. В связи с повышением требований, предъявляемых к композиционным материалам на основе полимеров, в том числе и неотверждаемого типа, возникает необходимость в улучшении свойств существующих герметиков и разработке новых с использованием специально модифицированных типов БК и более эффективных компонентов состава.

Следует отметить, что если закономерности влияния основных используемых компонентов на свойства вулканизатов на основе бутилкаучука установлены ранее, то в значительно меньшей степени изучено влияние алкилфенолформальдегидных, нефтеполимерных смол, мела, полиолефинов и практически не изучено влияние модифицированных БК и сополимера этилена с винилацетатом на свойства неотверждаемых герметиков на основе БК.

В монографии содержатся научно обоснованные разработки в области герметизирующих материалов на основе эластомеров, имеющие существенное значение для организации производства неотверждаемых и отверждаемых герметиков на основе БК с улучшенным комплексом свойств.

Практическую значимость имеют изложенные в монографии исследования по определению безопасных режимов переработки герметиков, содержащих АФФС резольного типа, способствующих существенному улучшению всего комплекса свойств неотверждаемых герметиков на основе БК.

Представленные результаты могут быть использованы научными и инженерно-техническими работниками, занимающимися разработкой, производством и применением герметизирующих композиций на основе бутилкаучука, а также преподавателями, аспирантами и студентами химико-технических специальностей вузов.

Глава 1

ГЕРМЕТИКИ НА ОСНОВЕ БУТИЛКАУЧУКА И ИХ ВИДЫ

1.1. Герметизирующие материалы на основе эластомеров и их виды

В связи с развитием современной техники и появлением новых конструкций, машин, аппаратов и изделий, эксплуатируемых в условиях воздействия высоких и низких температур, давления или вакуума, различного рода агрессивных сред и излучений, проблема уплотнения приобретает большое значение. В последние десятилетия в качестве уплотняемых материалов наряду с формовыми и листовыми прокладками все чаще стали использовать герметизирующие материалы, или герметики. Например, уплотнение неразъемных соединений в настоящее время производится главным образом с помощью герметиков на основе каучуков и олигомеров.

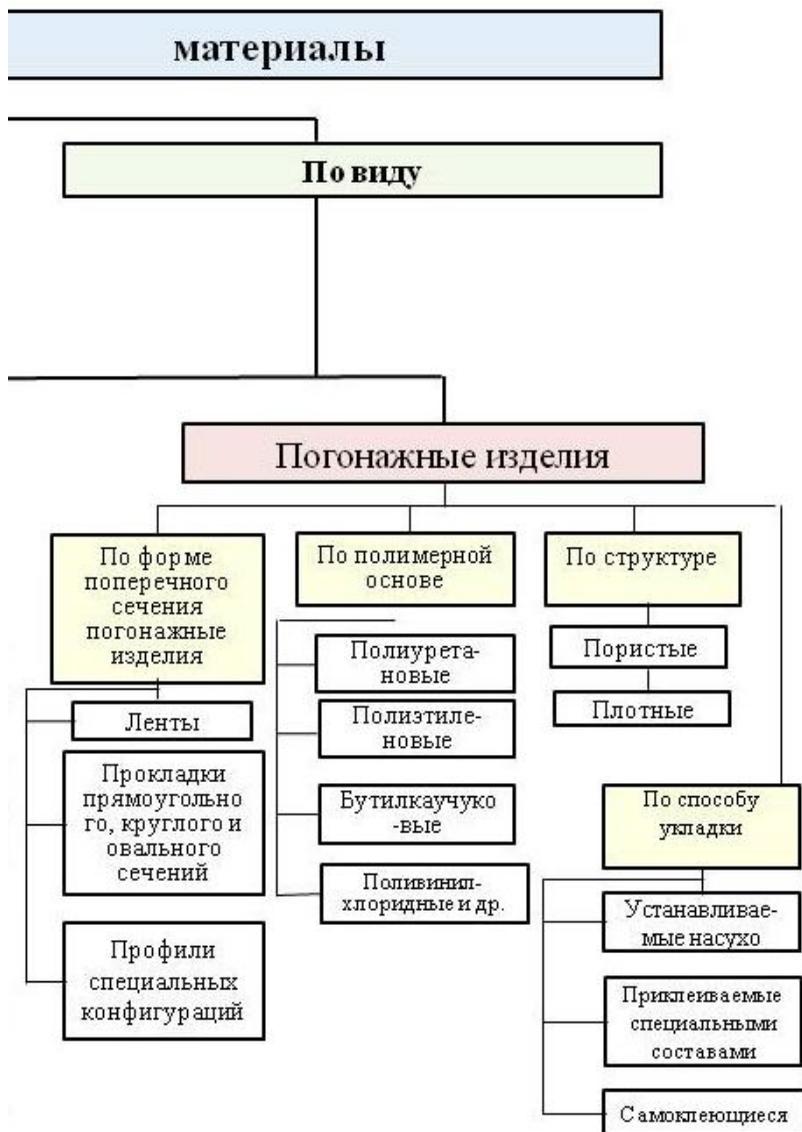
Наибольшее применение герметики нашли в авиации, судостроении, машиностроении, автомобилестроении, электротехнике, в строительстве для водо-, газо- и пароизоляции стыков элементов строительных конструкций. Герметики также используются для заполнения различных щелей и трещин с целью обеспечения их непроницаемости. В зависимости от условий производства и вида конструкций герметиками заполняют зазоры в процессе монтажа узлов или по окончании их монтажа. В одном случае герметики должны обладать высокой надежностью и долговечностью, так как срок их службы соизмеряется со сроком службы самих конструкций, а заменить герметик невозможно, в других случаях герметик может периодически обновляться [1-6]. Кроме своего прямого назначения придавать непроницаемость, они часто выполняют функцию клеевого слоя липких лент. Такие ленты защищают конструкции от атмосферного, коррозионного, теплового, механического и других видов воздействий [7].

Разнообразие рецептур и областей применения герметиков затрудняет их систематизацию и классификацию.

Герметики могут быть классифицированы:



Рис. 1.1. Классификация строительных герметизирующих композиций



в соответствии с ГОСТ 25621-83

- по характеру перехода в рабочее состояние (отверждаемые и неотверждаемые, высыхающие и невысыхающие);
- по природе полимерной основы (полиуретановые, бутиловые, тиоколовые, силиконовые, акриловые и др.);
- по готовности к применению (однокомпонентные можно использовать сразу, многокомпонентные требуют предварительного смешивания);
- по упругим свойствам (эластичные или пластичные);
- по виду;
- назначению.

Если герметики выпускаются как погонажные изделия, то их можно классифицировать по форме поперечного сечения. Также герметики могут быть пористыми или плотными по структуре, классифицироваться по теплостойкости и стойкости к различным средам.

На рис. 1.1 представлена классификация наиболее существенного сегмента рынка герметизирующих материалов – строительных герметиков. Данная классификация составлена в соответствии с ГОСТ 25621-83 «Материалы и изделия полимерные строительные герметизирующие и уплотняющие, классификация и общие технические требования» [8].

В зависимости от процессов, происходящих после нанесения герметика, они подразделяются на вулканизирующиеся (или отверждающиеся) и невулканизирующиеся (неотверждаемые). Вулканизирующиеся герметики представляют собой термореактивные материалы, которые под воздействием тепла, влаги или специальных химических веществ – вулканизирующих или отверждающих агентов, вводимых чаще всего непосредственно перед применением, подвергаются необратимым физико-химическим изменениям, т.е. вулканизируются, переходя из вязкого пластического состояния в эластичное, резиноподобное практически без усадки. Герметики этого типа применяются главным образом для уплотнения неразъемных соединений. Полимерной основой отверждаемых герметиков могут быть реакционноспособные олигомеры, эластомеры или смесь олигомеров и эластомеров [9].

Невысыхающие (неотверждаемые) герметики – это термопластичные материалы, которые размягчаются при нагревании и при

определенной температуре переходят в вязкотекучее состояние. При охлаждении они возвращаются в первоначальное состояние независимо от числа циклов переменного нагревания и охлаждения). Такие герметики в процессе эксплуатации остаются в пластическом или эластопластическом состоянии и применяются чаще всего для герметизации различного рода разъемных или подвергающихся периодическому демонтажу соединений [9, 10].

Для изготовления невысыхающих герметиков используются главным образом высокомолекулярные и низкомолекулярные каучуки с низкой непредельностью (ненасыщенностью) или полностью насыщенные (не содержащие двойных связей) – полиизобутиленовые, бутилкаучук, этиленпропиленовый. Эти каучуки в невулканизованном состоянии характеризуются высокой стойкостью к действию кислорода, озона, кислот, щелочей, окислителей, света, высокими показателями диэлектрических свойств, газо- и водонепроницаемостью.

Высыхающие герметики представляют собой растворы резиновых смесей определенного состава в органических растворителях и относятся к термопластичным материалам, однако в отличие от невысыхающих они в процессе эксплуатации находятся в эластическом состоянии [2, 11]. До эксплуатации герметики этой группы находятся в вязкотекучем состоянии, но после нанесения на поверхность и улетучивания растворителя делаются эластичными, резиноподобными. При добавлении растворителя высыхающие герметики могут быть переведены снова в вязкотекучее состояние. Такие герметики могут быть получены на основе высокомолекулярных синтетических каучуков и термоэластоплатов (ТЭП) в сочетании с фенолоформальдегидными, инденкумароновыми, терпеновыми и другими смолами [11].

1.2. Отверждаемые герметики

Широкое распространение в последнее время нашли отверждающиеся герметизирующие материалы на основе реакционноспособных олигомеров, в первую очередь на основе силиконовых, уретановых и полисульфидных олигомеров.

Потребление отверждающихся герметиков в строительстве в настоящее время достигает 50 % и более от общего объема их

производства [12]. Наибольшее распространение герметизирующие материалы нашли для уплотнения стыков ограждающих конструкций, в том числе оконных рам, швов между оконными и дверными блоками в стеновых железобетонных панелях, кирпичных зданиях. Достоинством таких герметиков является возможность осуществления надежной герметизации поверхностей любой формы практически без усадки и выделения растворителей в течение всего года и способность долговременно (15-30 лет) эксплуатироваться в любых климатических зонах, обеспечивая герметичность швов с предельно допустимой деформацией не менее 25 %. Для изготовления отверждающихся герметиков применяются реакционноспособные олигомеры с концевыми функциональными группами: полисульфидными, уретановыми, силоксановыми.

Виды отверждаемых герметиков представлены на рис. 1.2.



Рис. 1.2. Виды отверждаемых герметиков

Как следует из табл. 1.1, герметики на основе полисульфидных олигомеров (PCO) отличаются высокой газонепроницаемостью. Уретановые герметики обладают высокими прочностными свойствами, высокой эластичностью. Силиконовые герметики превосходят все остальные герметики по устойчивости к ультрафиолету.

Таблица 1.1

Свойства отверждаемых герметиков для второго контура стеклопакетов (* для пленки толщиной 2 мм (тест ASTM-E-96), ** характер разрушения – когезионный) [13]

Марка	Tenaglasf-2	Thiover	GD-116	Peliscad	СТИЗ-30	Totalseal S185	IS442	Elastosil IG 25 Wasker
Производитель	Тенакс	Fenzi	Коеммертинг	Кадмар	ЗАО «САЗИ»	LGF	Tremco	Silicones
Полимер	Тиокол	Тиокол	Тиокол	Тиокол	Тиокол	Уретан	Уретан	Силикон
Плотность пасты, г/см ³ - герметизирующей - отверждающей	1,77 1,52	1,77 1,69	1,78 1,51	1,78 1,60	1,6 (смешан.)	1,2 (смешан.)	1,63 1,16	1,39 1,09
Жизнеспособность, мин.	40-90	120-300	60	-	30-90	30-40	30-60	60
Прочность в момент разрыва, МПа	1,0	0,9	1,1	-	1,0	-	>0,8	0,9
Относительное удлинение, %	50	50	125	-	-	200	-	100
Адгезия, МПа - к стеклу - к дюралю	- -	- -	Рассл. 6-2Н/мм	- -	0,85 1,05	- -	- -	- -
Твердость Шора А, при 23°С	-	50	42	-	50	40	45	42
Паропроницаемость, г/м ² сутки	-	6,42	-	5,0 г/м сутки	-	-	-	-
Соотношения компонентов в массе	100:8,5	100:9,5	100:8,5	-	100:10	100:6,5	100:7	100:10

Соотношение герметизирующей и отверждающей паст в отверждаемых герметиках составляет в основном 100:10. Жизнеспособность герметиков независимо от природы примерно одинакова и составляет 60 ± 30 мин. Твердость герметиков около 50 единиц по Шору А. Характер разрушения на границе раздела герметик – дюраль (стекло) когезионный.

На рис. 1.3 представлена технологическая линия производства отверждаемых герметиков.

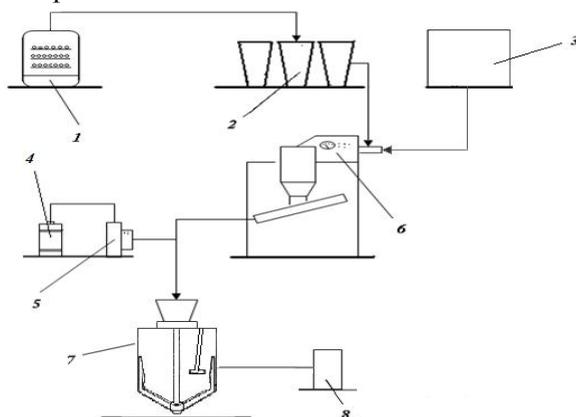


Рис. 1.3. Технологическая линия производства отверждаемых герметиков
1 – сушильный шкаф; 2 – сыпучие ингредиенты (наполнители, адгезионные, тиксотропные и т.д. добавки); 3 – емкости с реакционноспособными олигомерами; 4 – контейнер для хранения пластификатора; 5 – насос для подачи пластификаторов; 6 – автоматический дозатор; 7 – диссольвер; 8 – упаковка готовой продукции

В диссольвер подаются предварительно высушенные (если содержание влаги в них превышает допускаемую величину 0,2-3 % в зависимости от продукта), развешенные и дозированные сыпучие ингредиенты, олигомеры, пластификаторы. Наиболее часто используются диссольверы с несколькими мешалками, одной тихоходной рамной или лопастной (скорость вращения 20-115 об/мин) и одной-двумя быстроходными фрезами, иногда с использованием шнека, со скоростью вращения 400-2000 об/мин (рис. 1.4). При необходимости технологическая линия может быть дополнена установкой для вакуумирования (например, для производства

полиуретановых герметиков) и контроля температуры (рубашка, змеевик или электрообогрев).

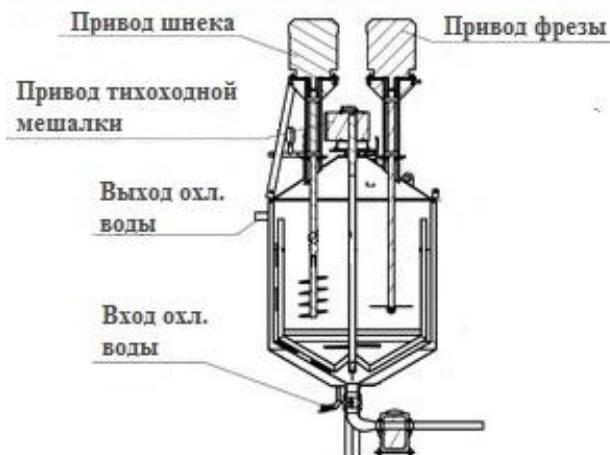


Рис. 1.4. Диссольвер с тремя мешалками, тихоходной рамной и быстроходными фрезой и шнеком

Диссольвер представляет собой реактор-диспергатор, внутри которого навстречу друг другу движутся 2-3 мешалки. Ингредиенты загружаются в камеру сверху через загрузочную воронку, рамная (или лопастная) мешалка работает как скребок и не позволяет липким и густым веществам оседать на дне и стенках, а быстроходная фреза измельчает и тщательно перемешивает до получения однородной массы. В непосредственной близости от зубьев фрезы диссольвера и диспергируемой герметизирующей композиции действуют наивысшие силы сдвига, где агломераты наполнителя и других сыпучих ингредиентов измельчаются вследствие взаимного рикошета. Смешение длится около 8-10 мин. При необходимости диспергирования твердых ингредиентов (например, диоксида марганца) технологическая линия может быть дополнена краскотерками различного типа. После смешения готовая герметизирующая композиция поступает на упаковку. В зависимости от типа герметика (одно- или двухкомпонентный) могут быть две параллельные технологические линии. Однокомпонентные герметики (например, силиконовые) фасуются в порционные картуши, а

двухкомпонентные, например, тиоколовые – в две разные емкости (бочки) отдельно для герметизирующих и отверждающих компонентов.

1.3. Неотверждаемые герметики

Как уже говорилось в разделе 1.1. в зависимости от физико-механических процессов протекающих в герметиках после нанесения их на поверхность, выделяют также тип неотверждаемых герметиков (рис. 1.5.), который в свою очередь подразделяется на термоплавкие, высыхающие и невысыхающие.



Рис. 1.5. Виды неотверждаемых герметиков

1.3.1. Высыхающие герметики

Герметики этой группы представляют собой растворы резиновых смесей определенного состава в органических растворителях. После нанесения на поверхность и улетучивания растворителя они становятся эластичными и резиноподобными. Вулканизации эти герметики не подвергаются [11].

В зависимости от концентрации и вязкости их наносят на поверхность кистевым или шпательным способом, после того как улетучивается растворитель и образуется пленка, их можно эксплуатировать.

Высыхающие герметики обладают более высокими деформационно-прочностными показателями по сравнению с невысыхающими. Герметики на основе бутадиен-стирольных и изопрен-стирольных термоэластопластов характеризуются высокими показателями физико-механических и адгезионных свойств, сохраняют высокую эластичность в диапазоне температур от -70 до +70 °С, обладают стойкостью к истиранию и хорошими диэлектрическими свойствами, невысокой плотностью, стойкостью к минеральным кислотам и щелочам. К недостаткам этих герметиков относятся сравнительно невысокая теплостойкость, а также отсутствие масло- и бензостойкости и невысокая светостойкость [11]. Некоторые свойства герметиков этого типа приведены в табл. 1.2.

Таблица 1.2

Свойства высыхающих герметиков на основе термоэластопластов (ТЭП).

Показатель	Значения
Плотность, кг/м ³	1000-1100
Условная прочность при разрыве, МПа	5,0-10,0
Относительное удлинение при разрыве, %	600-800
Остаточное удлинение при разрыве, %	10-40
Температура хрупкости, °С	ниже -74
Твердость, усл. ед	70-85
Эластичность по отскоку, %	45-55
Прочность связи с металлом при отслаивании, Н/м	1,5-3,5

Кроме термоэластопластов, в качестве основы герметиков высыхающего типа чаще всего применяют бутадиен-стирольные и хлоропреновые каучуки. Такие герметики характеризуются стойкостью к действию топлив, но низкой прочностью и высокими значениями остаточных деформаций. В строительстве нашли применение также высыхающие герметики на основе СКЭПТ и БК.

Основные области применения высыхающих герметиков – промышленное и гражданское строительство зданий, гидротехническое и мелиоративное строительство, авиа-, автомобиле- и судостроение [12].

Высыхающие герметики поставляются готовыми к употреблению. Это предопределяет простоту и технологичность их применения. В отличие от невысыхающих герметиков этим

герметикам требуется время для образования эластичной пленки [2]. Использование таких мастик в настоящее время можно рекомендовать только для покрытия пленочного типа толщиной не более 200 мкм. При большей толщине покрытия, наносимого в один прием, невозможно гарантировать его герметичность [13, 14].

Высыхающие герметики упаковываются так же, как и клеи, в банки и ведра с плотно закрывающимися или завинчивающимися крышками.

В состав высыхающих герметиков наряду со смолами, входят пластификаторы и масла, а также растворители – толуол, ксилол, бензин, гептан, бутилацетат, или смеси растворителей – бензин/этилацетат (1:1), гексан/ацетон/толуол (1:1:1) в количестве 15-65 %. Природа растворителя оказывает влияние на морфологию термоэластопластов и на свойства герметиков. Соответствующим подбором растворителя можно получать герметики с различной твердостью. Так, герметики с меньшей твердостью образуются в том случае, когда растворитель является хорошим для полибутадиена и плохим для полистирола. При выборе хорошего растворителя для полистирола и плохого для полибутадиена получают герметики с высокой твердостью. Наилучшими считаются растворители с параметром растворимости, равным $15,30-18,77(\text{кДж/см}^3)^{0,5}$ [11].

В качестве наполнителей используют мел, каолин, тальк, двуокись титана, отожженную глину, углеродные сажи в больших количествах – до 400-700 мас.ч. на 100 мас.ч. полимера. При этом введение наполнителей не преследует цели повышения механической прочности герметиков – их вводят либо для удешевления герметиков, либо для предания им определенных специфических свойств (диэлектрических, электропроводящих и т.д.).

Бутиловые герметики, как правило, требуют относительно большого количества растворителя для достижения консистенции, пригодной для нанесения из пистолета. Такое большое количество растворителя способствует усадке и старению. Также часто в этих составах содержится большое количество наполнителя и такие пластифицирующие добавки, как полиизобутилен.

Основные производители высыхающих герметиков – фирмы Bostik, «Гермика».

Высыхающие герметики приготавливают в две стадии: 1-я стадия – получение резиновой смеси на вальцах или резиносмесителе закрытого типа, аналогично производству неотверждаемых герметиков. На рис. 1.6. представлена технологическая линия по производству высыхающих герметиков.

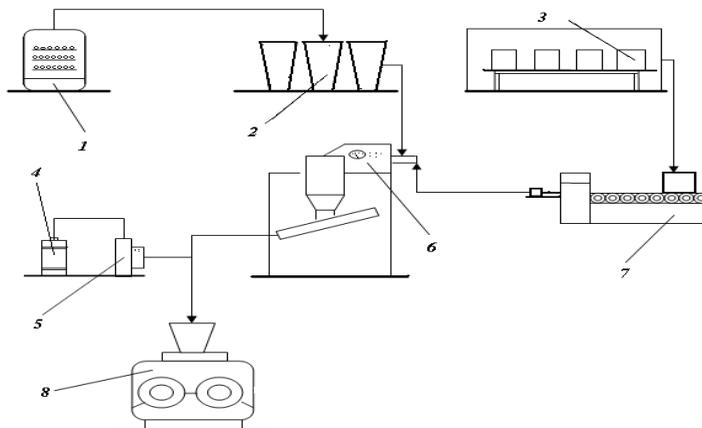


Рис. 1.6. Технологическая линия по производству высыхающих герметиков: 1 – сушильный шкаф; 2 – сыпучие ингредиенты (наполнители, адгезионные добавки); 3 – склад с высокомолекулярными полимерами (бутилкаучук, этиленпропилендиеновый, полиизобутилен, ДСТ); 4 – емкость для хранения пластификатора; 5 – насос для подачи пластификатора; 6 – автоматический дозатор; 7 – машина для резки каучука; 8 – смеситель

В резиносмеситель подаются предварительно высушенные (если содержание влаги в них превышает допускаемую величину 0,2-3 % в зависимости от продукта), развешенные и дозированные сыпучие ингредиенты, измельченные полимеры, пластификаторы. Возможно использование смесителей закрытого типа с Z-образными роторами и шнековой выгрузкой (рис. 1.7), при необходимости дополняемые линией вакуумирования и контроля температуры (рубашка или электрообогрев).

Резиносмеситель представляет собой закрытую камеру, внутри которой навстречу друг другу вращаются два стальных ротора. Ингредиенты загружаются в камеру сверху через загрузочную воронку

(штуцеры), захватываются лопастями вращающихся роторов, энергично перетираются и перемешиваются в зазорах между роторами и стенками камеры. В процессе смешения в резиносмесителе без охлаждения развиваются высокие температуры (100-120 °С). Смешение длится около часа.

2-я стадия – получение герметика в клеешалке путем введения в резиновую смесь растворителей. Для приготовления высыхающих герметиков возможно применение смесителей-клеешалок с Z-образными роторами (рис. 1.7). В смеситель загружается резиновая смесь и растворитель в определенной пропорции. Первоначально в смеситель вводится резиновая смесь, и затем по определенному временному режиму порционно заливается растворитель (первоначально в небольших количествах). Время получения такого растворного герметика составляет 3-6 часов.

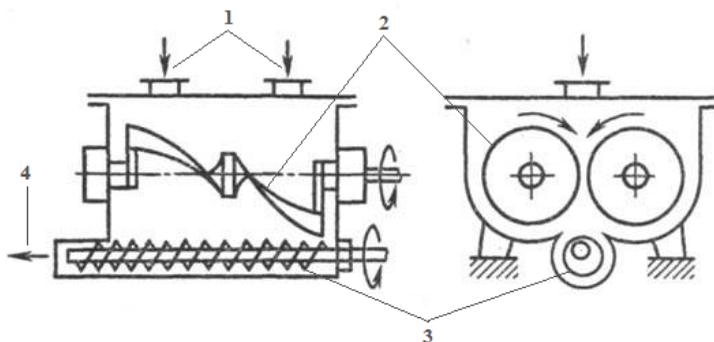


Рис. 1.7. Смеситель с Z-образными лопастями и шнековой выгрузкой:
1 – загрузка ингредиентов; 2 – Z-образные лопасти; 3 – шнек; 4 – выгрузка готовой резиновой смеси

1.3.2. Герметики невысыхающего (неотверждаемого) типа

Невысыхающие герметики однокомпонентны в состоянии поставки, экономичны и удобны в применении, долговечны в эксплуатации, незаменимы для герметизации разъемных соединений, способны уплотнять стыки любой конфигурации. Кроме того, они дешевле всех остальных герметизирующих материалов как из-за

возможности высокого наполнения, так и благодаря использованию каучуков общего назначения в качестве связующей основы.

Невысыхающие герметики (в литературе иногда упоминаются как неотверждаемые) отличает высокая атмосферно-, термо-, морозо- и химическая стойкость, стойкость к старению, деформациям, хорошие адгезионные и тиксотропные свойства, экологическая безопасность, совместимость с различными красками и штукатурками, технологичность и экономность [10].

Верхний температурный предел работоспособности этих герметиков, как правило, $+70^{\circ}\text{C}$. При более высокой температуре они сначала несколько размягчаются из-за повышенной вязкости, а затем при более длительной эксплуатации начинают твердеть. Недостатком таких герметиков является ползучесть при нагревании выше $+70^{\circ}\text{C}$ и медленная хладотекучесть при комнатных условиях, выражающаяся в появлении необратимых деформаций под действием нагрузки.

Невысыхающие герметики на основе БК и СКЭПТ обладают высокой химической стойкостью к действию кислорода, озона, многих окислителей, кислот и щелочей, высокой атмосферостойкостью и стойкостью к различному виду старения. В зависимости от молекулярного веса, исходной вязкости каучука и его содержания получается герметик с различными технологическими и техническими свойствами. Содержание полимера в герметике, как правило, колеблется в пределах 2-50 %. При небольшом содержании полимера получают мастики, замазки для герметизации ответственных деталей. Для обеспечения большей надежности конструкции используются герметизирующие материалы с большим содержанием полимера.

Для придания герметикам определенных технологических и технических свойств, а также для их удешевления используют волокнистые (асбест различной волокнистости) и минеральные наполнители (сажа, тальк, оксид цинка, мел, литопон, каолин, диатомит, сланцевая мука, графит, зола, слюда, кварц, оксид магния и др.). Их содержание в рецептуре герметика высоко (50-75 % и более). Упрочняющее воздействие наполнителей чаще всего увеличивается с повышением степени их дисперсности.

Для придания герметикам более жидкой консистенции в их состав вводят в большом количестве (25 % и более) различные

углеводородные масла нефтяного происхождения (парафиновые, нафтеновые, ароматические), а также высыхающие минеральные масла. Для обеспечения клейкости применяют канифоль, ее эфиры, эпоксидные, новолачные фенолформальдегидные, каменноугольные, инденкумароновые и терпеновые смолы, битумы, фактисы. В отечественной рецептуре используются такие пластификаторы, как масло ПН-6, приборное масло МВП, автол, вазелин, вазелин, вакуумное, веретенное, цилиндрическое и индустриальное масла [15].

К невысыхающим герметикам предъявляются следующие основные требования:

- сохранение пластических и пласто-эластических свойств в процессе эксплуатации в заданном диапазоне температур;
- отсутствие миграции пластификатора или мягчителя; тиксотропность;
- малый удельный вес;
- обеспечение герметичности по воздухо-, газо-, влагонепроницаемости;
- адгезия к различным поверхностям, превосходящая когезию;
- эластичность, характеризующаяся деформативностью или относительным удлинением и превосходящая максимальную деформацию стыка шва в период эксплуатации;
- хорошие технологические свойства, определяемые вязкостью (или мягкостью) и предельным напряжением сдвига [2].

Наряду с указанными требованиями к герметикам невысыхающего типа могут предъявляться также особые требования в отношении химической стойкости к различным реагентам, диэлектрических свойств и др. [10].

Рецептуру герметиков невысыхающего типа можно представить следующим образом: основа – связующее (полимер) + пластификаторы и мягчители + наполнители + добавки для повышения клейкости и адгезии + стабилизаторы, УФ-абсорберы, пигменты, антипирены и т.д.

Герметики невысыхающего типа можно рассматривать как многокомпонентную единую дисперсную систему, состоящую в основном из двух фаз – полимерной жидкоэластичной и твердой, которые находятся в различном агрегатном состоянии и имеют поверхность раздела. Полимерная фаза – это термодинамически

устойчивый раствор из смеси каучука и пластификатора. Ее можно рассматривать как дисперсионную систему; твердую фазу составляют наполнитель и другие порошкообразные добавки, она является дисперсной фазой.

При введении наполнителя и его равномерном распределении в объеме среды вокруг твердых частиц происходит сольватация среды с образованием пленки, толщина которой зависит от количественного соотношения компонентов. В зависимости от соотношения исходных компонентов и условий деформации они могут проявлять как свойства текучести, характерные для жидкости, так и свойства упругости, характерные для твердого тела [10]. Наполнитель упрочняет и стабилизирует пространственную сетку и обеспечивает однородность герметика, а также консистенцию, необходимую для его нанесения.

В качестве полимерной основы для герметиков невысыхающего типа в основном используются такие полимеры, как бутилкаучук, полиизобутилен, этиленпропиленовый каучук, хлорированный бутилкаучук различного молекулярного веса, твердый тиokol [16]. Характеристики невысыхающих герметиков на основе различных эластомеров приведены в табл. 1.3 [10]. Могут применяться также низкомолекулярный хлоропеновый, бутадиеновый, бутадиенстирольные, изопреновые каучуки. Там, где необходима устойчивость к агрессивным средам, например для герметизации автомобильных частей, в качестве полимерной основы используют жидкие бутадиеннитрильные каучуки с ММ 3000-10000 г/моль. Состав и свойства герметика для герметизации автомобильных частей приведены в табл. 1.4 [17]. Для изготовления невысыхающих герметиков лучше использовать бутилкаучук со средним и высоким молекулярным весом. Он относится к кристаллизующимся каучукам. Обладает высокой кислото- и щелочестойкостью, выдающейся газо- и паронепроницаемостью (что является основным преимуществом БК и ПИБ при производстве герметиков для герметизации стеклопакетов) и хорошей адгезией к различным субстратам. Недостаток бутилкаучука – плохая совместимость с некоторыми ингредиентами и предельными каучуками.

В качестве наполнителей герметиков на основе БК применяют целлюлозное волокно, активные типы ТУ, мел, каолин и т.д. Надо

отметить, что активные и пластинчатые наполнители несколько улучшают паропроницаемость таких герметиков (рис. 1.8 а) [18].

Таблица 1.3

Характеристики невысыхающих герметиков

Марка	Основа	Интервал температуры эксплуатации, °С	Пенетрация, 10 ⁻¹ мм	Область применения
Паста тиоколо-вая	Тиокол ДА	-35...+50	-	Авиация
Замазка тиоколо-вая	Тиокол ДА	-35...+50	40-110	Авиация
51-Г-3	СКЭП	-60...+100 (кратковременно до +140)	45-70	Приборостроение и радиотехника
51-Г-4	СКЭП	то же	160-200	Приборостроение и радиотехника
ПИ-КН	Деструктированные отходы СКИ-3	-50...+100	60-120	Строительство, автомобилестроение, сельское хозяйство
У-20А	ПИБ	-50...+70	60-90	Строительство, автомобилестроение
Мастика УМС-50	ПИБ	-50...+70	125-150	Строительство
Бугепрол	БК+СКЭП	-50...+70	11,0	Строительство
	Фторкаучук	-45...+230		Авиация, нефтяная

В качестве основы также используют этиленпропиленовые каучуки (СКЭП и СКЭПТ). Насыщенный линейный характер основной цепи полимера предопределяет его высокую стойкость к действию кислорода, озона, тепла, агрессивных сред (слабых кислот щелочей). Кроме того, он отличается хорошими диэлектрическими свойствами. Эти каучуки легко наполняются большими дозами наполнителей, масел (до 100 мас. ч. на 100 мас. ч. полимера). Однако

составы на основе таких каучуков обладают плохой клейкостью, и для достижения высокой адгезии необходим ввод больших количеств адгезионных добавок [19-21]. Материалы на основе СКЭПТ по паро- и газопроницаемости уступают составам на основе БК (рис. 1.8) [22].

Полиизобутилен (ПИБ) обладает такими же свойствами, как и БК. В составе невысыхающих герметиков в качестве основного полимера используется ПИБ с ММ 20000 г/моль. К основным недостаткам полиизобутилена относятся хладотекучесть, нестойкость к действию масел и растворителей. Следует отметить, что ПИБ с ММ от 5000 до 20000 г/моль также используется в составе различных композиционных материалов на основе полимеров для улучшения адгезионных характеристик таких композиций [10, 23, 24].

Таблица 1.4

Состав и свойства герметика для герметизации автомобильных частей

Компоненты	Состав композиций, %				
	1	2	3	4	5
<i>Полимерная основа</i>					
Бутилкаучук	11	0	0	0	6
Бутадиен-нитрильный каучук	0	4,5	4,5	4,5	4
<i>Жидкие адгезионные добавки</i>					
Полибутены	12	9,5	9,5	9,5	7
<i>Твердые адгезионные добавки</i>					
Клейкие смолы	13	11	11	11	9
Органический растворитель: Керосин	14	0	0	0	0
<i>Пластификаторы</i>					
Диоктилфталат	0	20	0	0	0
Диизонилфталат	0	0	20	0	0
Нефтяные масла	0	0	0	20	34
<i>Наполнители</i>					
Мел	39	27	27	27	15
Мел модифицированный	0	27	27	27	30
Техуглерод	11	1	1	1	1
Физико-механические свойства составов					
Вязкость (Па·с), 22 °С					
Начальная вязкость	630	790	480	620	600
Изменение вязкости	6	0	0	0	0

Окончание таблицы 1.4

Водонепроницаемость: после приготовления после старения	+	-	-	-	-
Текучесть (вертик./горизонт.), мм 50 °С (5 дней) 90 °С (5 дней)	20/18 20/20	0/0 0/0	0/0 0/0	0/0 0/0	0/0 0/0
Пенетрация, мм 5 °С 20 °С 50 °С Начальная стадия	0.30 0.17 0.16 0.84	0.60 0.32 0.19 0.54	0.19 0.15 0.15 0.26	0.25 0.20 0.17 0.25	0.25 0.20 0.19 0.23
Клейкость -10 °С 20 °С 40 °С После старения	0.28 0.44 0.45 0.18	2.00 1.81 1.72 0.80	0.9 0.55 0.65 0.21	0.44 0.50 0.36 0.49	0.50 0.40 0.49 0.31
Состояние покрытия	Не ржавая	Не ржавая	Не ржавая	Не ржавая	Не ржавая
Плотность, г/см ³	1.28	1.48	1.48	1.28	1.29
Степень набухания, %	34	16	16	11	10

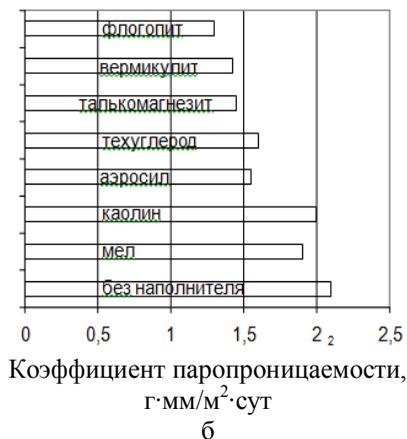
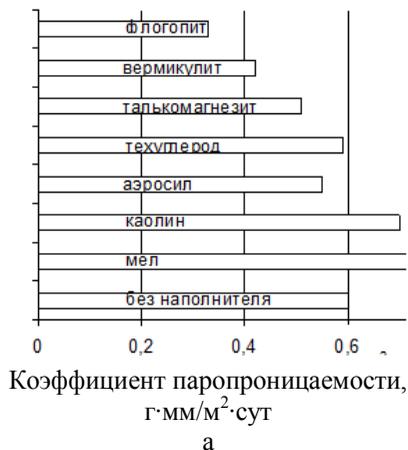


Рис. 1.8. Коэффициент паропроницаемости пленок из БК (а) и СКЭПТ (б) с различными наполнителями

В последние годы для изоляции строительных поверхностей и противокоррозионной защиты трубопроводов стали применяться двухслойные изоляционные материалы, представляющие собой изоляционную ленту с нанесенным на нее адгезионным (клеевым, липким) слоем. В качестве липкого слоя применяются различные полимерные материалы (неотверждаемые композиции), находящиеся в условиях формирования и эксплуатации адгезионных соединений, чаще всего в вязкотекучем и/или высокоэластическом состоянии.

Из большого числа типов полимерных покрытий широкое применение получили полимерные липкие ленты с липким слоем, чувствительным к давлению. Основой таких лент служит поливинилхлоридная (ПВХ), полипропиленовая (ПП) или полиэтиленовая (ПЭ) пленка, на которую наносят липкий слой. Ленточные покрытия обладают достаточно высокой прочностью и сопротивляемостью износу. Главным преимуществом таких покрытий является высокая технологичность применения: их можно наносить на трубы непосредственно в трассовых условиях. Ленточные покрытия, наносимые в трассовых условиях, образуют сплошное покрытие, и исключается проблема отдельной защиты сварных швов [25].

Липкий слой по сути представляет собой КЧД – клей, чувствительный к давлению (в иностранной литературе используется термин PSA – pressure sensitive adhesive). Для всех остальных систем адгезивы находятся в вязкотекучем состоянии только на стадии формирования адгезионного соединения. В дальнейшем переходят в твердое – кристаллическое, стеклообразное, высокоэластическое состояние, в котором и находятся при эксплуатации. Вторым отличительным признаком PSA является то, что они сохраняют свою липкость и после разрушения соединения, поэтому их часто называют «постоянно липкими адгезивами». Интересно отметить, что PSA разрабатывают на основе линейных полимеров – натурального каучука, бутадиен-стирольных и бутадиен-нитрильных сополимеров, полиизобутилена, акриловых эластомеров, смеси полимеров и олигомеров. Достигается же эффект «постоянной липкости» за счет рационального выбора молекулярной массы полимеров и специальных промоторов или регуляторов липкости [26].

Для наружной изоляции трубопроводов в нашей стране в настоящее время применяют в основном отечественные

изоляционные материалы производства ОАО «НОВАТЭКПОЛИМЕР» (г. Новокуйбышевск, Самарская обл.): адгезионные грунтовки «П-001», «НК-50»; полимерные ленты «НКПЭЛ-45, НКПЭЛ-63, Полилен, ЛДП»; защитная обертка «Полилен-О» [27, 28]. Основными зарубежными производителями изоляционных материалов в виде полимерного ленточного покрытия являются фирмы: «Polyken PipelineCoating Systems» (США), «Altene» (Италия), «Nitto Denko Corporation», «Furukawa Electric» (Япония), «National Stach Chemical», «Exxon Mobil» (США).

Среди современных эффективных покрытий выделяются комбинированные материалы, например полилен на основе полиэтиленовых лент с нанесенным на них адгезионным слоем, которые по способу получения, составу и физико-химическим свойствам аналогичны широко применяемому в строительстве трубопроводов изоляционным покрытиям на основе лент «Полилен 980», «Альтенен-122», «Альтене-1822», характеристики которых приведены в табл. 1.5 [29]. Полилен, включающий полиэтиленовую основу и клеевой композиционный слой на основе модифицированного бутилкаучука, наносят на поверхность трубы, обработанной эластомерным праймером. Состав праймера в зависимости от условий эксплуатации может быть различным.

В качестве основы КЧД для антикоррозийных липких лент наибольшее применение нашли БК и ХБК как сравнительно износостойкие и с удовлетворительной липкостью. Защитные ленты с каучуковым липким слоем имеют целый ряд преимуществ по сравнению с другими видами лент: это высокая липкость, низкая влагонепроницаемость, высокие прочность и сопротивляемость износу [30].

В последнее время для увеличения адгезии антикоррозионных липких лент к металлу их липкий слой отверждают после намотки на трубу. Такое покрытие в течение длительного времени сохраняет высокие механические и адгезионные свойства. Отверждение липкого слоя можно осуществлять под воздействием повышенной температуры или УФ-излучения [31-33]. Примером может служить липкая лента для защиты металлов от коррозии и воздействия окружающей среды [34]. Липкая лента отличается высокой устойчивостью к сдвигу при укладке трубопроводов в грунт. Липкий

слой ленты включает (мас. ч., %): сшитый хлор- или бромбутилкаучук (20-45); несшитый хлор- или бромбутилкаучук (35-70); двухблочный или трехблочный сополимер диена или стирола (10-40); смолы, повышающие липкость (10-40).

Таблица 1.5

Технические характеристики систем изоляционных покрытий на основе лент

Показатель	Покрытие		
	Альтене-122	Алтене-1822	Поликен-980
Толщина, мм	0,785	0,785	0.635
Ширина, мм	152,4	152,4	457.2
Прочность при разрыве, кН/м	7,8	5,6	4.0
Относительное удлинение при разрыве, %, не менее	380	510	Не нормируется
Водопоглощение, %	<0.1	<0.1	Не нормируется
Прочность при отслаивании, кН/м, не менее, при температуре:			
	23 °С	3.5	5.2
50 °С	Не нормируется	0.85	Не нормируется

Изучены бутадиен-нитрильные каучуки в качестве основы липкого слоя. Бутадиен-нитрильные каучуки (БНК) обладают высокими адгезионными свойствами к различным субстратам и растворяются во многих органических растворителях, применяемых в производстве клеев. Кроме того, БНК являются перспективными и с экономической точки зрения, так как в мире наблюдается тенденция к снижению цен на БНК и каучуки общего назначения [54, 55]. Было установлено, что в качестве основы липкого слоя целесообразно использовать смесь бутадиен-нитрильного каучука марки БНКС-28 АМН и ИСТ-20, а в качестве подложки полимерную пленку из полипропилена. Было рассмотрено влияние сополимера этилена и винилацетата марки «Левамельт» на адгезионные свойства липкого слоя на основе БНК. Значительное увеличение прочности связи (на 70 %) между полимерными пленками достигается при использовании совместно с БНК «Левамельта LT 800» [55].

1.3.3. Невысыхающие (неотверждаемые) герметики на основе бутилкаучука

В настоящее время выпускается большой ассортимент герметиков на основе бутилкаучука невысыхающего типа разных торговых марок как за рубежом, так и в России. В табл. 1.6 представлены основные отечественные [36-41] производители герметиков. Наибольший ассортимент невысыхающих герметиков на основе БК производится на ООО «ЗГМ» под маркой «АБРИС».

Таблица 1.6

Основные отечественные производители герметиков

Производители	Ассортимент и марки герметиков	Область применения
ЗАО «ЗГМ»	«Абрис-С» «Абрис Р» Липкие ленты	Строительство; антикоррозийная защита стальных трубопроводов, емкостей; машиностроение, судостроение, авиационная промышленность
ОАО «Завод Филикровля»	Липкие ленты «Герлент»	Герметизация оконных проёмов, стеклопакетов, светопрозрачных конструкций
НПФ «Гермика»	мастика «Гермабутил» "Бутизол-МОК" "ГЕРМУС" НГМ-У	Для строительства и ремонта, фасадные герметики, монтаж оконных конструкций со стеклопакетами; для первой зоны герметизации клееных стеклопакетов, для закрытых и дренированных стыков наружных стен в крупнопанельном домостроении и для уплотнения мест примыкания оконных и дверных блоков к элементам стен
ООО «Строй-полимер»	самоклеящиеся герметизирующие ленты "ЛИПЛЕНТ"	Для монтажа оконных и дверных блоков, герметизации стыков крупнопанельных зданий, герметизации кровли, стыков стеновых и кровельных панелей, герметизации оконных проёмов, стеклопакетов, светопрозрачных конструкций, ремонт и изоляция трубопроводов

Широкое распространение получили, благодаря удовлетворительному комплексу свойств и дешевизне, герметизирующие неотверждаемые мастики на основе БК, ПИБ [23] и их комбинаций со СКЭПТ [24] и СКИ, наполнителей

и пластификаторов, предназначенные для герметизации закрытых и дренированных стыков наружных стен и для уплотнения мест примыкания оконных и дверных блоков к элементам стен при сохранении свойств в интервале температур от -50 до +70 °С, при ширине герметизируемого стыка в пределах 10-30 мм и относительной деформации мастики в шве не более 10 %. Такая мастика должна соответствовать требованиям, указанным в ГОСТ 14791-79 (табл. 1.7). Невысыхающие герметики на основе БК могут использоваться для герметизации внутренней поверхности межпанельных стыков, для монтажа оконных проемов, шумоизоляции автомобиля, монтажа систем вентилируемых фасадов, для герметизации металлических фальцевых кровлях. С этой целью мастика наносится на субстрат в виде пленки (металл, ткань, полимерная пленка).

Таблица 1.7

Нормы физико-механических показателей неотверждаемых строительных мастик

Показатель	Норма для мастики	
	Высшей категории качества	1 категории качества
Предел прочности при растяжении, кгс/см ²	0,10-0,15	0,08-0,10
Относительное удлинение при максимальной нагрузке, %, не менее	45	35
Характер разрушения	Когезионный	
Водопоглощение, %, не более	0,2	0,4
Консистенция, мм	7-11	7-11
Стекание мастики при 70 °С (теплостойкость), мм, не более	1,0	2,0
Относительное удлинение при температуре минус 50 °С, %, не менее	7,0	7,0
Миграция пластификатора	Не допускается	

Для герметизации оконных блоков со стеклопакетами используются липкие ленты, производимые фирмой «Иллбрук» (Германия), материалы отечественных предприятий «Робитекс», «Стройполимер» (Рязанский завод строительных материалов и красок), ЗАО НПП «Гепол» (табл. 1.8, 1.9) [40].

Таблица 1.8

Основные физико-механические характеристики липких лент

Марка материала	Герлен -Д	Герлен-Т	Герлен-ФА	Герлен -АГ
Прочность сцепления с бетоном при отрыве, МПа	0,1	0,1	со сталью 0,1	0,1
Характер разрушения	Когезион.	Когезион.	-	Когезион.
Водопоглощение, %	Не более 0,2	0,2	0,3	0,15
Сопротивление текучести на подложке, °С	Не менее +120	+100	+100	+120
Работоспособен в интервале температур, °С	-60...+120	-60...+100	-60...+100	-60...+120

Таблица 1.9

Физико-технические характеристики бутилового герметика «Бутизол-МОК» (ЗАО НПП «Гепол»)

Основные показатели качества	Норма	Полученные результаты
Пенетрация, мм ⁻¹ , в пределах	40-110	57-62
Прочность сцепления (адгезионная прочность к поверхности оконного блока и оконного проема), МПа (кгс/см ²), не менее	0,1 (1,0)	0,1-0,12 (1,0-1,2)
Характер разрушения	Не нормируется	Когезионный
Сопротивление текучести при 70 °С, мм, не более	1,0	0
Водопоглощение, %, не более	0,2	0,08-0,1
Миграция пластификатора (ГОСТ 14791-79), мм	Не допускается	Отсутствует
Сопротивление паропрооницанию, (м ² · ч · Па)/мг, не менее	2,0	10-35
Относительное удлинение при температуре минус 50 °С, %, не менее	7,0	20,0

Герметики на основе бутилкаучука широко используются для герметизации межстекольного пространства при производстве стеклопакетов и современных энергоэффективных окон с использованием стеклопакетов [36, 52].

При изготовлении стеклопакетов, отвечающих современным требованиям (в соответствии с ГОСТ 24866-99), для непосредственного скрепления листов стекла с металлическим профилем в качестве герметика для первой зоны герметизации стеклопакетов применяют многокомпонентную систему, содержащую бутилкаучук и другие каучуки бутиленового ряда, смолы, обеспечивающие композиции быструю и надежную адгезию к распорной рамке при температуре свыше 100 °С, снятие поверхностной липкости при более низких температурах, а также низколетучие пластификаторы, активные и неактивные наполнители, стабилизаторы и другие целевые добавки [43]. Первая зона герметизации стеклопакетов является наиболее важной, ответственной за качество межстекольного пространства в стеклопакете. Герметик первой ступени герметизации является основной преградой к проникновению внутрь стеклопакета водяных паров атмосферы. При изготовлении газонаполненных стеклопакетов он одновременно препятствует диффузии газа.

Технология использования бутилового герметика следующая: герметик с помощью бутил-экструдера при температуре более 110 °С равномерно наносится по обеим сторонам дистанционной рамки. При этом герметик в виде полосы (ленты) должен наноситься без пропусков и не содержать в ней массу пузырьков воздуха. После опрессовки толщина герметика на рамке составляет 0,30-0,50 мм.

Герметик для стеклопакетов должен обладать высокой газо- и паронепроницаемостью; хорошей адгезией к стеклу и дюралюминию и способностью сохранять в процессе эксплуатации форму и механизированно перерабатываться при температуре 110-150 °С. Диапазон температур эксплуатации от -40 до +90 °С.

В табл. 1.10 приведены сравнительные характеристики газо- и влагонепроницаемости наиболее распространенных герметиков, применяемых в настоящее время для герметизации первого и второго контура при производстве стеклопакетов [54]. Как видно из

приведенных данных, герметики на основе БК и ПИБ превосходят по указанному показателю существующие ныне герметики на основе полиуретанов, полисульфидов и силиконов.

Таблица 1.10

Газо- и влагопроницаемость герметиков

Основа полимера	Аргон (л/м ² ·сутки·бар)	Вода (г/м ³ ·сутки)
ПИБ (первый контур)	0,01	0,1
Полисульфид	0,03	3
БК (hot melt)	0,03	1
Полиуретан: на основе полибутадиена	0,3	1
на основе полиэфира	0,9	8
Силикон: однокомпонентный	30	13
двухкомпонентный	10	16

Потребление бутилового герметика для первой зоны герметизации в настоящее время ориентировочно составляет в России 300-400 т в год. Существующая потребность полностью удовлетворяется закупками по импорту. Основными поставщиками бутилового герметика на российский рынок являются фирмы «Chemetall» (Германия), «Kommerling» (Германия), «Fenzi» (Италия), «Tremco» (США). Свойства известных герметиков для герметизации стеклопакетов приведены в табл. 1.12. Герметики для стеклопакетов могут поставляться в готовом виде (лента или шнур) и в блоке.

Для герметизации стеклопакетов используется как БК, так и ПИБ [43, 52, 54]. Приблизительная рецептура включает в себя: БК (20 %), клейкие углеводородные смолы (5-10 %), чтобы обеспечить хорошее прилипание к металлам и стеклу; минеральные наполнители, такие как мел, тальк (50 %), пластификаторы (20 %) для получения необходимой вязкости [55]. Следующий состав герметика, используемого для герметизации стеклопакетов, содержит только полимер и наполнитель [56]: ПИБ (40-65 %); ТУ (10-25 %); инертный наполнитель (10-40 %). Количество инертного наполнителя подбирается так, чтобы прочность на сдвиг композиции при 80 °С была наиболее высокой. В табл. 1.11 приведены свойства неотверждаемых герметиков для первого контура стеклопакетов.

Таблица 1.11

Свойства неотверждаемых герметиков для первого контура стеклопакетов

Марка	GERO-TAPE 2280	GERO-TAPE 2284	GERO-BUTYL 2200	Terost at-969	Butylver	GD 115	Гермус-М	Абрис С	Nafofer m BU-S	JS-680
Фирма	GEROTEC			Тетосон	FENZI	Коёммерлинг	Гермика	ООО «ЭГМ»	Коёммерлинг	Тетосо
Страна	Германия			Германия	Италия	Германия	Россия	Россия	Германия	США
Полимер	БК	БК	БК	ПИБ	ПИБ	ПИБ	БК и ПИБ	БК и ПИБ	ПИБ	-
Выпускная форма	Двусторонняя липкая лента	Шнур	Для экструдера	Для экструдера	Для экструдера	Для экструдера	Для экструдера	Лента, шнур	Для экструдера	-
Плотность, г/см ³	1,47	1,45	1,15	1,25	1,1	1,05	1,2	1,0-1,2	1,1	1,3
Прочность на сдвиг, МПа	2,8 Н/мм ²		0,04		0,12	0,12	0,1	0,5-1,5	0,2	
Адгезия	На отслаивание 24Н/25 мм	10 Н/см стекло	На отслаивание 35 Н							
Пенетрация, мм ⁻¹	-	-	-	-	35, при 23°C	35, при 23°C	35, при 23°C	30-40		
Водопроницаемость	<0,023 мг/см ² 24 ч	-	-	-	Не более 0,04·10 ⁻³ кг/(м·с·Па)	0,17 г/м ² сутки	Не более 0,01·10 ⁻³ кг/(м·с·Па)	Не более 2,2·10 ⁻¹ кг/(м·с·Па)	0,03 г/м ² /сут (h=1мм)	<0,1 г/(м ² / (24 г)/ 2 мм
Диапазон эксплуатации, °С	От -30 до +120	От -40 до +100	От -30 до +130	От -30 до +80	-	-	-	От -60 до +100	От -50 до +100	

Таким образом, для герметизации первого контура стеклопакета применяются только однокомпонентные термопластичные невысыхающие герметики на основе БК и ПИБ. Использование данных полимеров обусловлено их выдающейся газо- и паронепроницаемостью.

Основными поставщиками бутилового герметика на российский рынок являются зарубежные фирмы. Существующие отечественные герметики не выдерживают конкуренции на рынке.

На рис. 1.9 показана технологическая линия по производству неотверждаемых герметизирующих материалов. В резиносмеситель подаются предварительно высушенные (если содержание влаги в них превышает допускаемую величину 0,2-3 % в зависимости от продукта), развешенные и дозированные сыпучие ингредиенты, измельченные каучуки, пластификаторы.

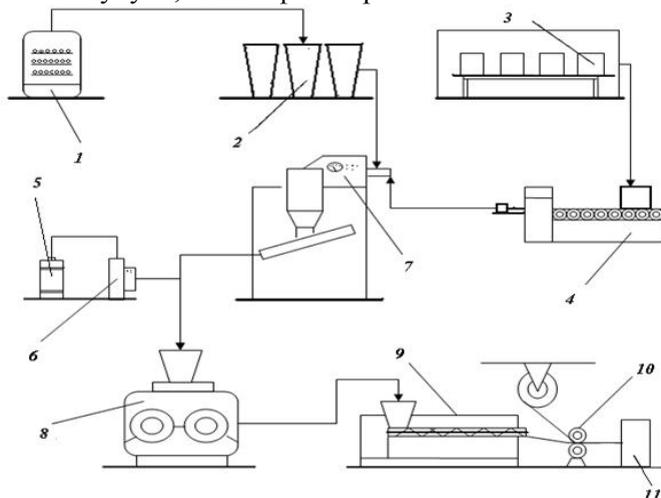


Рис. 1.9. Технологическая линия по производству неотверждаемых герметизирующих материалов: 1 – сушильный шкаф; 2 – сыпучие ингредиенты (наполнители, адгезионные добавки); 3 – склад высокомолекулярных каучуков (бутилкаучук, этиленпропилендиеновый, полиизобутилен); 4 – машина для резки каучука; 5 – контейнер для хранения пластификатора; 6 – насос для подачи пластификаторов; 7 – автоматический дозатор; 8 – смеситель; 9 – экструдер; 10 – оборудование для нанесения пленки; 11 – упаковка готовой продукции

Наиболее часто используются смесители закрытого типа с Z-образными роторами и шнековой выгрузкой (см. рис. 1.6), при необходимости дополняемые линией вакуумирования и контроля температуры (рубашка или электрообогрев). Резиносмеситель представляет собой закрытую камеру, внутри которой навстречу друг другу вращаются два стальных ротора. После смешения готовая резиновая смесь поступает на экструдер для дополнительной гомогенизации и формования. В зависимости от требуемой формы выпуска готового герметика (жгуты, ленты, различные профили) подбираются экструзионные головки (фильеры). При производстве липких лент используется дополнительная операция дублирования (прослойки антиадгезионными материалами) на каландрах. После чего готовые герметики поступают на упаковку.

1.4. Термоплавкие герметики неотверждаемого типа

В настоящее время широкое распространение нашли термоплавкие герметики, их еще называют «хот-мелт – герметиками» от английского hot melt – горячий расплав. Термоплавкие герметики – это термопластичные композиции на основе полимеров и термоэластопластов, способные перерабатываться в жидком состоянии при повышенных температурах (160-200 °С) [57]. Нужно отметить, что технология hot melt была широко распространена в Европе в 70-80-е годы прошлого столетия для герметизации второго контура стеклопакетов.

Очевидные преимущества термоплавких герметиков: однокомпонентность, недорогое, простое машинное оформление процесса, возможность повторного использования в производстве технологических отходов, малый срок застывания нанесенного герметика (при нормальных условиях герметик схватывается в течение 2 мин), широкий диапазон температур эксплуатации изделий (от - 40 до +80 °С), повышенная устойчивость к ультрафиолетовому излучению и окислительному старению, высокая газо- и паронепроницаемость, невысокая вязкость в условиях эксплуатации, адгезия к дюралюминию и стеклу и вполне удовлетворительные деформационно-прочностные свойства.

Однако термопластичные составы имеют следующие недостатки: при нагревании происходит размягчение герметика, приводящее к ухудшению механических свойств стеклопакета. Иногда наблюдается даже частичное стекание разогретой герметизирующей композиции. При значительном охлаждении термопластичные герметики в существенной степени утрачивают эластичные свойства. В случае герметизации стеклопакетов ветровое воздействие может привести к отрыву стекла от пластичной массы. Кроме того, вода в виде конденсата, замерзая в появляющихся микротрещинах, рвет их. Многократное повторение процесса приводит к разрушению герметика. В конечном счете это негативно сказывается на качестве стеклопакета [58].

Тем не менее термопластичные бутиловые герметики завоевали существенную долю рынка среди составов для герметизации стеклопакетов, автомобильных герметизирующих прокладок и уплотнителей задних габаритных огней в автомобилях. К числу основных производственных рынков для термопластичных герметиков на сегодняшний день относятся следующие: отрасль по производству изоляции для стеклянных окон; изоляция и герметизация электрических проводов; герметизация автомобильных компонентов.

Как уже отмечалось, использование термопластичных герметиков ограничено температурой 80-100 °С. В число основных полимеров, которые используются в рецептурах термопластичных герметиков, входят: БК, этиленвинилацетатный каучук и его сополимеры, ПЭВД, атактический полипропилен, полиамиды, полиэфиры и стирольные блок-сополимеры. Наибольшее распространение при составлении рецептур термопластичных герметиков получили бутиловые и стирольные блок-сополимеры [59].

Типичный термопластичный герметик состоит из трех основных компонентов: полимеры (30-40 %); смола, повышающая клейкость (30-40 %); нефтяной воск (20-30 %) [59]. В состав герметиков вводят антиоксиданты, наполнители, пластификаторы и вспенивающие вещества, термоэластопласты. Для повышения клейкости герметиков добавляют термопластичные смолы, которые обеспечивают хорошую текучесть расплава. Пластификаторы вводят, чтобы уменьшить вязкость расплава. Даже при этих изменениях состава композиции, как правило, вязкость высока и температура переработки составляет 180-200 °С

Технология приготовления термоплавкого герметика следующая. Термопластичный полимер нагревают в реакторе до температуры выше температуры стеклования конечного блока (90 °С). Полимер становится вязким, но не плавится, при добавлении смол и пластификаторов температуру поднимают от 120 до 180 °С. Смешение при температуре выше 180 °С будет приводить к чрезмерному окислению, а выше 220 °С – к термической деструкции. Поэтому на данном этапе добавляют антиоксидант для защиты от окисления. Для уменьшения риска окисления смешение производят с высоким усилием сдвига при температуре 135-160 °С. В качестве следующего шага предосторожности, чтобы свести к минимуму окисление, перемешивание выполняется в атмосфере азота, путем замены атмосферы воздуха внутри реакционного сосуда азотом, который является инертным газом. В воздухе содержится кислород и замена воздуха на инертный газ помогает в значительной степени минимизировать риски окисления.

Наносят на рабочую поверхность термоплавкие герметики после разогрева до 180-200 °С следующим образом. Горячий расплав герметика выдавливают на субстрат, где он быстро остывает с отличной адгезией даже к жирным и плохо подготовленным поверхностям. Для нанесения таких герметиков используются hot-melt-экструдеры, представляющие собой нагреваемую до 180-200 °С емкость, из которой по термоизолируемому трубопроводу подается расплавленный герметик.

Как уже упоминалось, несмотря на то, что бутиловые герметики легко поддаются обработке и высоко рентабельны они могут становиться довольно жидкими при повышении температуры, из-за чего возникает более высокая текучесть, оседание или ползучесть. При изготовлении конструкций, к которым предъявляются более высокие требования, используют герметики, содержащие в своем составе термоотверждающиеся компоненты.

Один из подобных примеров с использованием бутадиен-стирольных блок-сополимеров (СБС) представлен в табл. 1.12. СБС-сополимеры известны своей высокой теплостойкостью, высокой прочностью при раздирании и хорошими физико-механическими свойствами. У термоплавких герметиков с использованием СБС-сополимеров хорошая адгезия к стеклу и алюминию сочетается с

хорошты механическими свойствами. У них также низкая скорость проницаемости водяных паров в сочетании с высокой ультрафиолетовой и тепловой стабильностью. Термопластичные герметики из СБС-сополимеров успешно завоевывают позиции в области сборки автомобилей.

Таблица 1.12

Составы и физико-механические свойства термопластичных герметиков с использованием СБС-сополимеров [60]

Компоненты	Бутил	Бутил-APP ()	Бутил-APЕ	Бутил-СБС	Бутил-APP	Бутил-APЕ
	1	2	3	4	5	6
	Состав, %					
Линейный СБС-сополимер марки Kraton G1652	-	10	10	10	-	-
Частично сшитый БК марки Kalar 5214	-	5	5	10	-	-
Изобутилен-изопреновый сополимер марки Lanxess 301 butyl	25	-	-	-	15	15
Гидрированная углеводородная смола марки Eastotac H-130E	30	20	20	20	30	30
Карбонат кальция марки Omyacarb 3	20,5	17,5	17,5	17,5	20,5	20,5
Пигмент марки Ti-Pure R-101	-	6	6	6	-	-
ZnO	-	6	6	6	-	-
Полибутен марки Indopol H-300	-	30	30	30	-	-
Полибутен марки Indopol H-1900	24	-	-	-	24	24
Антиоксидант марки Irganox 1010	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5

Окончание табл. 1.12

Аморфный полипропилен марки EastoflexP1023 (APP)	-	5	-	-	10	-
Аморфный сополимер пропилен и этилена марки Eastoflex E1060	-	-	5	-	-	10
Свойства						
Показатель	1	2	3	4	5	6
Пенетрация, 0,1 мм	55	47	64	54	46	50
Прочность на отслаивание при 180 °, Н/мм	3,33	4,38	2,63	4,73	3,51	3,33
Характер расслоения	Когезион.	Когезион.	Когезион.	Адгезион.	Когезион.	Когезион.
Прочность на разрыв, МПа	-	1,5	1,6	1,3	-	-

Таким образом, проанализированный в данном разделе материал позволяет сделать следующие выводы:

1) Для эффективной гидроизоляции трубопроводов, строительных конструкций, шумо- и виброизоляции в автомобилестроении, герметизации стеклопакетов широко используют герметизирующие композиции невысыхающего типа. К таким материалам предъявляют повышенные требования по атмосферо- и водостойкости, агрессивностойкости, газонепроницаемости, адгезии к различным субстратам в температурном интервале эксплуатации от - 50 до 100 °С.

2) Требования, предъявляемые к неотверждаемым композициям, определяют необходимость использования полимера, обеспечивающего высокий уровень вышеперечисленных свойств. По этим параметрам наиболее подходящими из полимеров для большинства неотверждаемых герметиков, применяемых в строительстве, являются БК и ПИБ. В случае же герметизации первого контура стеклопакета благодаря выдающейся газо- и паронепроницаемости используются только они.

3) Следует отметить, что на весь комплекс свойств значительное влияние оказывают ММ БК и ПИБ. Известно много составов, выпускаемых на основе ПИБ. Однако практически отсутствуют исследования по влиянию молекулярной массы БК, ПИБ на свойства композиций.

4) Возможности неотверждаемых составов ограничиваются изначально когезионной прочностью используемого каучука и композиций на его основе. Как правило, такие композиции обладают высокой адгезией к субстрату, но эксплуатационные возможности композиций напрямую связаны с когезионной прочностью, поэтому одним из необходимых компонентов являются наполнители как усиливающие, так и инертные, способные повысить прочность композиций. Кроме того, они обеспечивают однородность герметика и вязкость, необходимую для его нанесения.

5) Необходимым также является наличие адгезионных добавок, обеспечивающих высокую и длительную адгезию невысыхающих композиций в условиях эксплуатации к различным субстратам (сталь, дюралюминий, стекло, бетон и т. д.). Такими добавками в основном являются различные соединения олигомерного типа: резорцино- и фенолформальдегидные, канифоль и ее разновидности, эпоксидные и другие синтетические смолы, низкомолекулярные соединения.

6) Поскольку практически все подобные составы перерабатываются механизированно и при повышенных температурах, в их состав должны быть включены регуляторы вязкости, обеспечивающие способность легко перерабатываться при температурах переработки 120-200 °С, а также, что не менее важно, максимально высокий температурный интервал эксплуатации 90-100 °С. Такие свойства композициям могут придавать только вещества термопластичного характера. Поэтому необходимо проведение исследований по нахождению эффективных технологических добавок регуляторов вязкости, позволяющих повысить верхний температурный интервал эксплуатации и улучшить способность к механизированной переработке при 100-150 °С.

7) Несмотря на то что разработаны общие подходы к построению рецептуры таких составов, в литературе отсутствуют данные о характере влияния используемых компонентов и их содержания на основные физико-механические, адгезионные и

технологические свойства композиций. Поэтому представляется необходимым установление закономерностей влияния основных компонентов состава на свойства композиций, нахождение новых эффективных способов регулирования когезионных и адгезионных, реологических свойств композиций на основе БК.

Литература

1. Лабутин, А.Л. Антикоррозионные и герметизирующие материалы на основе СК / А.Л. Лабутин.– Л.: Химия, 1982. – 214 с.
2. Смылова, Р.А. Справочное пособие по герметизирующим материалам на основе каучуков / Р.А. Смылова, С.В. Котлярова. – М.: Химия, 1976.– 87 с.
3. Petrie, E.M. Handbook of Adhesives and Sealants / E.M. Petrie. – McGraw-Hill. Professional, 2000. – 896 p.
4. Мудров, О.А. Справочник по эластомерным покрытиям и герметикам в судостроении / О.А. Мудров, И.М. Савченко, В.С. Шитов. – Л.: Судостроение, 1982. – 184 с.
5. Хрулев, В.М. Синтетические клеи и мастики / В.М. Хрулев. – М.: Высшая школа, 1970. – 299 с.
6. Хозин, В.Г. Строительные герметики. Условия эксплуатации, требования к свойствам / В.Г. Хозин // Производство и потребление герметиков и других строительных композиций: состояние и перспективы: труды науч.-практ. конф. – Казань, – 1997. – С. 9-20.
7. Иваненко, Т.А. Самоклеящиеся материалы и их применение при переработке пластмасс / Т.А. Иваненко, Л.И. Колбутова // Клеи. Герметики. Технологии. – 2006. – №3. – С. 19-22.
8. ГОСТ 25621-83 Материалы и изделия полимерные строительные герметизирующие и уплотняющие классификация и общие технические требования. С. 69-72.
9. Хакимуллин, Ю.Н. Отверждающиеся герметики на основе олигомеров в строительстве / Ю.Н. Хакимуллин, Ф.М. Палютин, В.Г. Хозин // Строительные материалы. – 2005. – №10. –
10. Смылова, Р.А. Герметики невысыхающего типа: тематический обзор. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1976. – 49 с.
11. Кардашова, Д.А. Клеи и герметики / Д.А. Кардашова. – М.: Химия, 1978. – 102 с.

12. Смылова, Р.А. Применение отверждающихся герметиков в строительной технике / Р.А. Смылова, В.М. Швец, И.Г. Саривили // Обзорная инф. ВНИИТИ и эконом. пром. строит. материалов.-1991. – Сер. 6, – № 2. – 30 с.

13. Чернышов, В.Н. Бытовые и промышленные герметики на основе эластомеров // Обзор. – М.:ЦНИИТЭнефтехим, 1976. – 48 с.

14. Хакимуллин, Ю.Н. Высоконаполненные композиционные материалы строительного назначения на основе насыщенных эластомеров: дис...д-ра техн. наук / Ю.Н. Хакимуллин. – Казань, 1975.

15. Применение герметиков в капитальном строительстве в СССР / Ганичев И.А. [и др.]. – М.: Изд-во: ЦИНИС Госстроя СССР. – 1967. – 206 с.

16. Герметизирующие материалы на основе эластомеров в строительстве / Хакимуллин Ю.Н., Галимзянова Р.Ю., Куркин А.И. // Полимеры в строительстве. –2014. – № 1. – С. 126-149.

17. Патент 6187850 США, МКИ 09/267,992. Sealant composition. Kawamura M. Mabuchi A., Wakabayashi K., Mori E., Miura Y. МКИ / Toyoda Gosei Co., Ltd. / Filed: July 8, 1999, Kawamura M, et al. February 13, 2001.

18. Модификация пленочных покрытий герметизирующих искусственных кож за счет использования различных наполнителей / А.Е. Алтунина [и др.] // Текстильная химия. –1997. – № 2. – С. 8-11.

19. Говорова, О.А. Свойства резин на основе этиленпропиленовых каучуков / О.А. Говорова, А.Е. Фролов, Г.А. Сорокин. – М.: Изд-во ЦНИИТЭнефтехим, 1986. – 64 с.

20. Говорова, О.А. Рецептуростроение и свойства резин на основе этиленпропиленовых каучуков / О.А. Говорова. – М.: Изд-во ЦНИИТЭнефтехим. – 1989. – Вып.4. – 60 с.

21. Сеидов, Н.М. Новые синтетические каучуки на основе этилена и а-олефинов / Н.М. Сеидов. – Баку: Изд-во ЭЛМ, 1981. – 194 с.

22. Шварц, А.Г. Совмещение каучуков с пластиками и синтетическими смолами / А.Г. Шварц, Б.Н. Динзбург. – М.: Химия, 1976. –227 с.

23. Патент РФ 95111558 Герметизирующий состав / Л.Р. Котов; Г.М. Лапутина; Я.С. Кулакевич. заявитель и патентообладатель: гос. научно-исл-кий институт "Кристалл" 97101746/04. заявл. 1997.07.05. опубл. 1997.12.22

24. Патент РФ 2126812С1. Герметизирующая мастика / И.К. Хайруллин, М.П. Поманская, Л.М. Зюськова, Б.Н. Баданин, Б.Ф. Лаврентьев. 97101746/04. заявл. 1997.02.05. опубл. 1999.02.27

25. Заикин А.Е. Ленточные полимерные материалы для антикоррозионной изоляции трубопроводов // Клеи. Герметики. Технологии. – 2010. – № 11. – С. 30.

26. Чалых, А.Е. Адгезия полимеров / А.Е. Чалых, А.А. Щербина // Клеи. Герметики. Технологии. – 2007. – №11. – С.2-15.

27. Низьев, С.Г. Защита трубопроводов от коррозии с использованием комбинированного ленточно-полиэтиленового покрытия, текст. / С. Г. Низьев, В. К. Семенченко // Территория нефтегаз. – 2003. – № 3 – С. 10-14.

28. Низьев, С.Г. Защита трубопроводов от коррозии с использованием современных изоляционных покрытий заводского и трастового нанесения / С.Г. Низьев // Территория нефтегаз. – 2004. – № 6 – С.24-25.

29. Полозюк В.В. Применение ленточных герметиков для монтажа кровельного ковра из материала Эпикром / В.В. Полозюк // Строительные материалы. – 2006. – №.6 – С. 27–29.

30. Корнев, А.Е. Технология эластомерных материалов / А.Е. Корнев, А.М. Буканов, О.Н. Шевердяев. – М.: Эксим, 2000. – 288 с.

31. Priest A.M.//Int. Conf. «Polym. Extreme Environ». Nottingham, 9-10 July. London, 1991. P.16/1-16/6.

32. Заявка 19722786 Германия. Inscrivable coatings for adhesive tapes/ W. Karmann, S. Zoellner // Опубл. 12.03.1998.

33. Патент 6803081 США. Radiation curable adhesive / C.W Paul // Опубл. 12.10.2004.

34. Патент 6518355 США 09/720,194. Pressure-sensetive rubber adhesive and pressure-sensetive rubber adhesive sheet made using the same / K. Shibata, Y. Tanaka // Filed: 11.02.2000.

35. Люсова Л.Р. Адгезионные композиции с постоянной липкостью на основе бутадиен-нитрильного каучука / С.В. Строилов, В.А. Глаголев // Вестник МИТХТ. – 2009. – №2. – С. 24-27.

36. Хайруллин, И.К. Герметизирующие материалы в современном строительстве / И.К. Хайруллин, М.П. Поманская, И.В. Кутыркин // Клеи. Герметики. Технологии. – 2006. – № 8. – С. 32-35.

37. Артамонова, Т.А. Герметизация кровли герметиками серии Абрис / Т.А. Артамонова, Г.А. Савченкова // Строительные материалы. – 2008. – №6. – С. 13-15.

38. Артамонова, Т.А. Герметики серии Абрис / Т.А. Артамонова // Клеи. Герметики. Технологии. – 2007. – №10. – С. 15-21.

39. Артамонова, Т.А. Герметики серии Абрис для авиационной промышленности / Т.А. Артамонова // Клеи. Герметики. Технологии. – 2006. – №3. – С. 35-36.

40. Кутыркин, И.В. Применение герметизирующих материалов, производимых ЗАО «НПП «ГЕПОЛ» / И.В. Кутыркин // Клеи. Герметики. Технологии. – 2006. – № 4. – С.28-31.

41. Спектор, Э.М. Рулонные, кровельные и гидроизоляционные материалы на основе эластомеров / Э.М. Спектор. – М.: Изд-во: АСВ., 2003. – 128 с.

42. Азарова, Ю.В. Влияние типа нефтяного масла на свойства протекторных резин с высоким содержанием осажденного кремнекислотного наполнителя / Ю.В. Азарова, Р.А. Коссо, Н.Я. Васильевых // Каучук и резина. – 2004. – №5 – С. 8-11.

43. Новые отечественные одноупаковочные герметики для монтажа оконных блоков со стеклопакетами / И.К. Хайруллин, М.П. Поманская Н.Д. Серебренникова, В.А. Бабурин, В.Я. Калмыкова // Клеи. Герметики. Технологии. – 2006. – №6. – С. 34-38.

44. Киселев, В.Я. Исследования влияния взаимодействия между каучуком и наполнителем на адгезионные характеристики эластомерных композиций / В.Я. Киселев, В.Г. Внукова // Каучук и резина. – 1996.–№ 3 – С.25-28.

45. Галимзянова, Р.Ю. Неотверждаемые герметизирующие композиции на основе бутилкаучука: дис. ... канд. тех. наук. / Р.Ю. Галимзянова. – Казань: Изд-во КГТУ. – 2008.–153 с.

46. Исследование влияния состава на свойства резиновых смесей на основе бутилкаучука / Р.Ю. Галимзянова [и др.] // Тезисы докладов IV Всероссийской Каргинской конференции «Наука о полимерах 21 веке». – М., 2007. –Т.2. – С. 122.

47. Невысыхающие герметики для герметизации стеклопакетов / Р.Ю. Галимзянова [и др.] // Научные исследования, наносистемы и ресурсосберегающие технологии в стройиндустрии: материалы международной научно-практической конференции – Белгород, 2007. – С. 62-63.

48. Литвинова, Т.В. Пластификаторы для резинового производства / Т.В. Литвинова.– М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1971. – 84 с.

49. Донцов, А.А. Каучук-олигомерные композиции в производстве резиновых изделий / А.А. Донцов, А.А. Канаузова, Т.В. Литвинова. – М.: Химия, 1986.– 216 с.

50. Азарова, Ю.В. Влияние типа нефтяного масла на свойства протекторных резин с высоким содержанием осажденного кремнекислотного наполнителя / Ю.В. Азарова, Р.А. Коссо, Н.Я. Васильевых // Каучук и резина. – 2004. – № 5 – С. 8-11.

51. Сеничев, В.Ю. О пластификации бутадиен-нитрильных каучуков / В.Ю. Сеничев // Каучук и резина. – 2004. – № 1 – С.29-32.

52. Хайруллин, И.К. Разработка отечественного бутилового герметика для производства стеклопакетов / И.К. Хайруллин, О. Харо, М.В. Поманская, И. Хайруллин // Строительные материалы. – 2003. – № 12. – С. 24-26.

53. ГОСТ 24866-99. «Стеклопакеты клееные строительного назначения».

54. Герметики для производства стеклопакетов Koemmling: каталог / Kommerline Chemsche Fabrik GMBN. – 12 с.

55. Sealants for Construction Part III–1: The different chemical types of construction (and civil engineering) sealants [Электронный доступ] / Режим доступа: www.omnexus4adhesives.com

56. Патент ЕС RO20010001224 20000515. C03C27/06; C08L23/22; B32B17/10. Gelderie U., Frommelt S. Filed: 29. 06 2007.

57. Анализ рынка эластомерных композиций для герметизации стеклопакетов / М.С. Перова, Ю.Н. Хакимуллин // Строительные материалы. – 2010. – №1.– С. 28-31

58. Патент США № 3691120 Hot-melt adhesive / Rimnosuke Susuki, Hiroshi Hoshi, Jiro Saito, Minoru Okada. // Оpubл. 1972.

59. Термоплавкие герметики [Электронный доступ] / Режим доступа: <http://www.newchemistry.ru/> (дата обращения 27.01.2015)

60. Eastoflex amorphous polyolefins in hot melt sealantes application [Электронный доступ] / <http://www.eastman.com> (дата обращения 27.01.2015)

Глава 2

СОСТАВ И СВОЙСТВА НЕОТВЕРЖДАЕМЫХ ГЕРМЕТИКОВ НА ОСНОВЕ БУТИЛКАУЧУКА

2.1 Адгезионные и модифицирующие добавки

Одно из основных требований к неотверждаемым герметикам – высокая адгезия к различным материалам, которая должна превышать когезионную прочность, т.е. характер разрушения адгезионного соединения (АС) должен быть когезионным. В системе субстрат–герметик–субстрат (также называемой стыковым адгезионным соединением) герметик находится в объемно-напряженном состоянии. Это обуславливает сложный характер распределения напряжений в слое герметика, приводит к повышению модуля сдвига по сравнению с его объемом, а также влияет на величину текучести. В эластичном адгезиве, находящемся в объемно-напряженном состоянии, течение начинается при напряжении, превышающем напряжение текучести при осевом нагружении объемного адгезива, т.е. адгезивы в стыковых соединениях могут быть прочнее, чем в объеме. Также одним из следствий распределения напряжений является то, что для стыковых соединений разрушающее напряжение возрастает с уменьшением толщины слоя адгезива, но не зависит от радиуса субстрата [1].

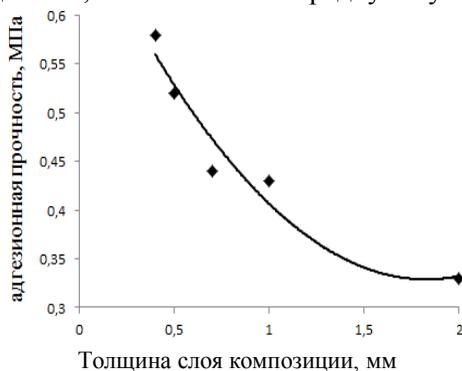


Рис. 2.1. Зависимость прочности АС от толщины герметизирующей композиции (на дюралюминиевых грибах)

На рис. 2.1 показано, что со снижением толщины слоя неотверждаемого герметика прочность АС увеличивается. При этом характер разрушения композиций в указанном диапазоне значений толщин не меняется. Возможно, причиной повышения прочности АС при толщинах менее 2 мм является также ориентирующее влияние поверхности субстрата. Все приведенные результаты по прочности АС определялись в соответствии с ГОСТ 209-75, в котором указано, что толщина адгезива в стыковых адгезионных соединениях должна составлять 2 мм.

Необходимым компонентом, обеспечивающим высокую и длительную адгезию неотверждаемых композиций на основе БК к различным субстратам, являются адгезионные добавки. Для повышения адгезии неотверждаемых композиций широко применяют олигомеры, содержащие эпоксидные, карбоксильные, гидроксильные функциональные группы – фенолформальдегидные, полиэфирные смолы [2], а также олигомеры без концевых функциональных групп – олигоизобутилены, олигобутены и т.д. и такие соединения, как канифоль и ее эфиры [3]. Оценка прочности АС с разными адгезионными добавками показала, что наиболее эффективными для неотверждаемых композиций на основе БК являются АФФС 101К (п-трет-бутилфенолформальдегидная смола) и SP-1045 (п-трет-октилфенолформальдегидная смола), а также канифоль (табл. 2.1). При их введении в количестве 10 мас.ч. характер разрушения меняется с адгезионного на когезионный и наблюдается повышение прочности АС по сравнению с композицией без добавок. Добавки смеси олигомеров изопрена приводят к появлению смешанного характера разрыва АС. Использование новолачной АФФС СФ-010, смолы «Пикар», ГММА с резорцином и смеси олигомеров изопрена не повышают адгезию композиций, и характер разрушения остается адгезионным.

Характер адгезионного разрушения в системе субстрат–герметик–субстрат определяется двумя факторами: прочностью связи на границе раздела (адгезионной прочностью) и прочностью самого адгезива (когезионной прочностью). От соотношения этих двух факторов в каждом конкретном случае и зависит характер разрушения таких соединений (адгезионный или когезионный).

Нужно отметить, что данные в табл. 2.1., а также на рис. 2.1-2.6 приведены для композиций на основе БК, наполненных активным наполнителем – техническим углеродом П-803. Возможно, использование в композиции инертных наполнителей (таких как мел, каолин), не повышающих когезионную прочность, приведет к когезионному характеру разрушения АС.

Таблица 2.1

Адгезия неотверждаемых композиций с различными модифицирующими добавками к дюралюминию и стеклу.*

Модифицирующие добавки	Содержание, мас.ч.	Адгезия к дюралю, МПа	Характер разрушения	Адгезия к стеклу, МПа	Характер разрушения
Без добавок	-	0,28	Адгез.	0,27	Адгез.
Резольная АФФС SP-1045	10	0,35	Когез.	0,34	Когез.
	20	0,33	Когез.	0,32	Когез.
Резольная АФФС 101 К	10	0,31	Когез.	0,27	Когез.
	20	0,36	Когез.	0,33	Когез.
Новолачная АФФС СФ-010	10	0,28	Адгез.	0,23	Адгез.
	20	0,25	Адгез.	0,24	Адгез.
Канифоль живичная	10	0,29	Когез.	0,32	Когез.
	20	0,32	Когез.	0,31	Когез.
Смола «Пикар»	10	0,23	Адгез.	0,26	Кдгез.
	20	0,24	Адгез.	0,29	Кдгез.
Комплекс ГММА с резорцином	10	0,23	Адгез.	0,25	Кдгез.
	20	0,19	Адгез.	0,21	Кдгез.
Полиизобутилен (ПИБ-20)	10	0,15	Адгез.	0,14	Кдгез.
	20	0,14	Адгез.	0,13	Кдгез.
Смесь олигомеров изопрена	10	0,32	Адгез.	0,32	Кдгез.
	20	0,33	Смешан.	0,32	Смешан.

*Содержание адгезионных добавок указано на 100 мас.ч. каучука

Поэтому для правильной интерпретации экспериментальных данных по влиянию состава полимерной композиции на адгезию к субстрату необходима также информация и о его влиянии на когезионную прочность композиций.

Исследование прочности АС с композициями, содержащими наиболее эффективные адгезионные добавки (АФФС 101К, SP-1045 и канифоль), показало, что с увеличением содержания адгезионных добавок прочность АС с дюралюминием и стеклом возрастает. Прочность композиции также при увеличении содержания смол до 60 мас.ч. повышается в 5-6 раз (рис. 2.3). То есть прочность АС независимо от типа субстрата при использовании АФФС коррелирует с их влиянием на прочность композиции. [4, 5]. Причем больший усиливающий эффект характерен для АФФС 101 К, в то время как с точки зрения повышения адгезии более эффективна SP-1045. Усиливающий эффект при введении таких смол связан с тем, что в большинстве случаев каучукосмоляные композиции представляют собой двухфазную систему, где в мягкой и эластичной матрице диспергированы твердые частицы АФФС, которые выступают как своеобразный усиливающий наполнитель [6, 7]. Максимальное усиление проявляется при образовании в такой композиции непрерывной матрицы смолы. В случае АФФС, судя по рис. 2.3, формирование непрерывной фазы происходит при содержании 20-40 мас.ч.

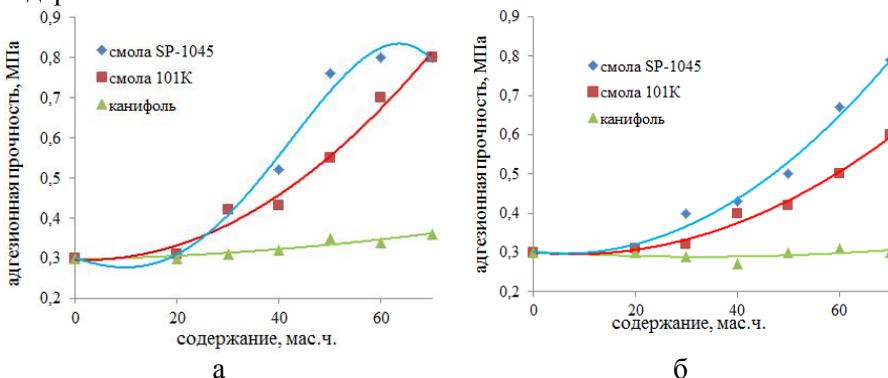


Рис. 2.2. Зависимость адгезионной прочности к дюралюминию (а) и к стеклу (б) от содержания адгезионных добавок

Нужно отметить, что характер разрушения АС с дюралюминием и стеклом композиций, содержащих АФФС 101К более 40 мас.ч., становится адгезионным (рис. 2.2). Это свидетельствует о том, что когезионная прочность композиции становится больше прочности АС.

По этим же причинам наблюдается адгезионное разрушение в случае стекла композиций с содержанием SP-1045 больше 50 мас.ч. (рис. 2.2 б). Следует отметить, что уровень прочности АС со стеклом исследуемых композиций несколько ниже. Незначительное повышение прочности АС в случае канифоли во всем диапазоне изученных дозировок (рис. 2.2), по-видимому, связано с отсутствием эффекта повышения когезионной прочности композиции (рис. 2.3). Вместе с тем следует отметить высокую эффективность канифоли как адгезионной добавки. Самое главное, что во всем изученном диапазоне дозировок отмечается когезионный характер разрушения.

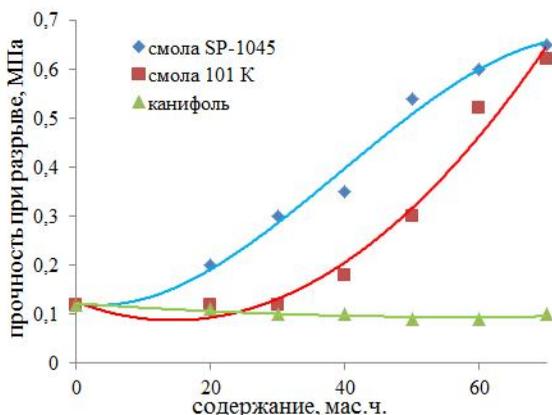
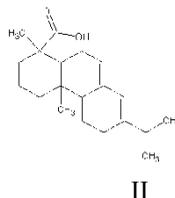
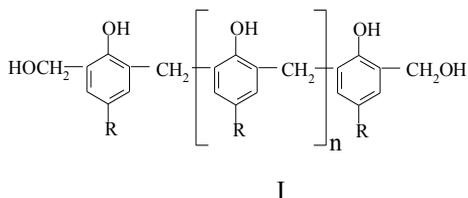


Рис. 2.3. Зависимость когезионной прочности от содержания адгезионных добавок

Из двух изученных смол АФФС SP-1045 является более эффективной адгезионной добавкой, так как когезионный характер разрушения соединения сохраняется при большей когезионной прочности композиций. Эффективность изученных смол в композициях на основе БК можно объяснить с позиции их совместимости, рассмотрев параметры растворимости каучука и АФФС, а также строение молекул.

Структурные формулы смол (I), а также основного компонента канифоли, абиетиновой кислоты (II):



Из сравнения параметров растворимости каучука и АФФС следует, что неполярный БК мало совместим с полярными термореактивными смолами, к которым относятся АФФС 101К и SP-1045 (табл. 2.2).

Таблица 2.2

Параметры растворимости БК, АФФС и канифоли [23].

Компонент	Параметр растворимости, (кДж/см ³) ^{0,5}
Бутилкаучук	16,50
n-Трет-октилфенолформальдегидная смола	18,73
n-Трет-бутилфенолформальдегидная смола	19,38
Канифоль	16,38*

*Рассчитано по Хойю [8].

Вместе с тем наличие в составе смолы SP-1045 более массивного, чем у 101 К, алкильного заместителя делает ее менее полярной и соответственно более совместимой с БК. Это способствует повышению в итоге адгезионных свойств композиций с такой смолой. Менее совместимая 101 К образует с каучуком более гетерогенную, чем SP-1045, систему и поэтому, по-видимому, проявляет больший усиливающий эффект (рис. 2.3). Параметры растворимости канифоли и БК имеют близкие значения, в связи с чем канифоль, хорошо растворяясь в БК, пластифицирует его, и не проявляет в БК усиливающего эффекта. Это подтверждается также проведенными исследованиями по изучению вязкостных свойств таких композиций.

По результатам проведенных исследований установлено, что АФФС в неотверждаемых композициях на основе БК являются полифункциональными добавками, повышающими адгезионные, когезионные свойства и улучшающие технологичность композиций. Наиболее предпочтительной для данных систем оказалась добавка АФФС SP-1045, композиции с ней сохраняют когезионный характер разрушения в широком диапазоне дозировок. Показана эффективность

канифоли как адгезионной добавки. Важно то, что во всем диапазоне дозировок при ее использовании наблюдается когезионный характер разрушения. Невысокий уровень адгезионной прочности композиций с канифолью связан с тем, что она в отличие от АФФС не проявляет усиливающего эффекта. Канифоль можно рекомендовать как вторую адгезионную добавку наряду с АФФС [67, 77].

Известно, что добавки термореактивных смол и канифоли оказывают сильное влияние на технологические свойства резиновых смесей, способствуя уменьшению эффективной вязкости резиновых композиций, улучшению диспергирования в них наполнителей, облегчая их переработку. Термореактивные смолы также иногда называют активными мягчителями [6]. Пластифицирующее действие смол и канифоли обусловлено тем, что выше температуры плавления они являются вязкими жидкостями.

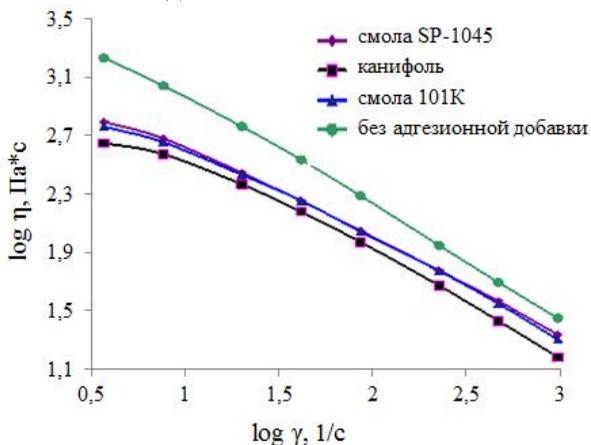


Рис. 2.4. Зависимость эффективной вязкости от скорости сдвига композиции с разными адгезионными добавками при 120 °C

Добавки АФФС и канифоли эффективно пластифицируют композиции на основе БК (рис. 2.4, 2.5), существенно снижая эффективную вязкость при 120 и 150 °C во всем диапазоне скоростей сдвига. АФФС в неотверждаемых композициях на основе БК являются полифункциональными добавками, повышающими адгезионные, когезионные свойства и улучшающие технологичность композиций. Невысокий уровень адгезионной прочности композиций с канифолью

связан с тем, что она в отличие от АФФС не проявляет усиливающего эффекта.

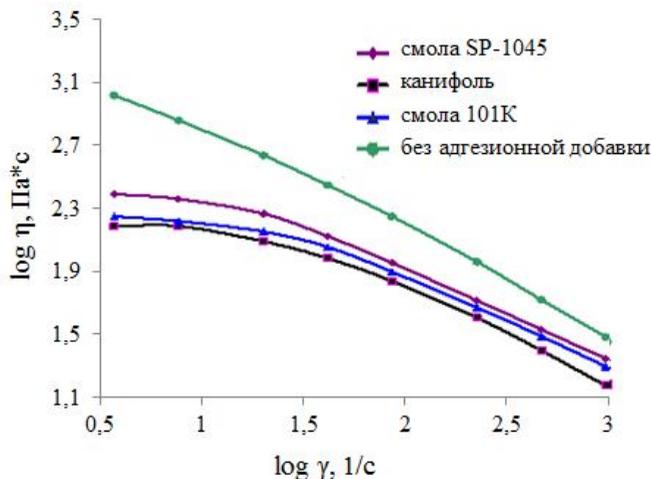


Рис. 2.5. Зависимость эффективной вязкости от скорости сдвига композиции с разными адгезионными добавками при 150 °C

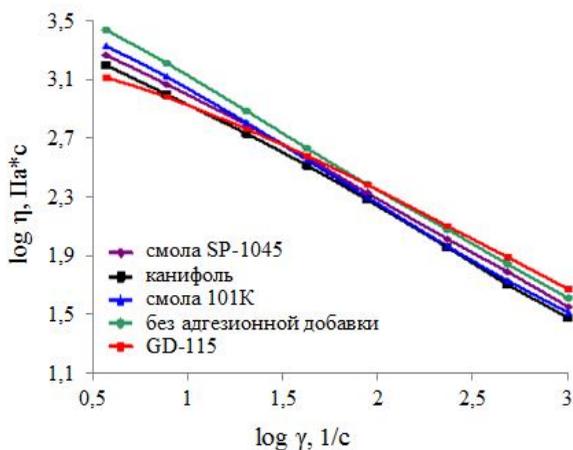


Рис. 2.6. Зависимость эффективной вязкости от скорости сдвига композиции с разными адгезионными добавками при 80 °C

Смолы АФФС, являясь термореактивными, способны гомоотверждаться по имеющимся концевым метилольным группам, особенно при повышенных температурах, при которых возможно неконтролируемое их отверждение (гомоконденсация) в среде каучука, с существенным возрастанием вязкости композиции, препятствующей ее переработке. А так как неотверждаемые герметики на основе БК, как правило, перерабатываются механизированно при повышенных температурах, то необходимо придерживаться температурного интервала переработки таких композиций, исключая неконтролируемое отверждение АФФС.

Известно, что усиливающий эффект в резиновых смесях на основе каучуков при вводе АФФС определяется физическими взаимодействиями при практически полном отсутствии новых химических связей [4]. Следует учитывать, что каучукосмоляные композиции при использовании значительно менее полярного, чем АФФС каучука, такого как БК, представляют собой двухфазную систему, где в мягкой и эластичной матрице диспергированы твердые частицы АФФС, способные при определенном содержании проявлять свойства усиливающего наполнителя. Такой наполнитель связан с каучуком в основном физическими и водородными связями, которые разрушаются при повышенных температурах. Большое влияние на прочность композиции также оказывают водородные связи, образующиеся за счет взаимодействия функциональных групп смолы с остаточной влагой, не удаляемой из системы даже длительной сушкой. Доказательством служат данные, представленные на рис. 2.7.

Максимальный усиливающий эффект при использовании смолы SP-1045 наблюдается при содержании 30 и более массовых частей, по-видимому, когда образуется ее непрерывная фаза [11]. При повышенных температурах (более 50 °С) прочность таких композиций резко уменьшается вследствие разрушения физических связей (рис. 2.7). Необходимо отметить, что термоактивность смолы АФФС (рис. 2.7-2.10) исследована на неотверждаемых композициях на основе бутилкаучука, наполненных мелом.

Резкое увеличение прочности наблюдается после выдержки при температуре более 140 °С, что, по видимому, можно связать с протекающими в таких условиях процессами конденсации смолы по известному механизму [6]. Исходный уровень прочностных свойств

после прогрева в течение двух часов сохраняется вплоть до 120 °С, что подтверждает неактивность АФФС в таких условиях (рис. 2.8).

Анализ свойств неотверждаемых герметиков на основе БК ведущих мировых изготовителей, используемых для герметизации первого контура стеклопакетов и перерабатываемых механизированно, показал, что уровень пенетрации должен быть не ниже 30 мм⁻¹. На рис. 2.9 представлены данные изменения пенетрации композиций в диапазоне температур от 100 до 150 °С и в широком временном интервале. Как следует из рис. 2.9, при снижении температуры время выдержки композиций, при котором пенетрация композиций не снижается ниже 30 мм⁻¹, увеличивается. Так, при температуре 150 °С время выдержки составляет 1,5 часа, при 140 °С – 2 часа, при 130 °С – 3 часа, при 120 °С – 4 часа, при 100 °С – 6 часов [12].

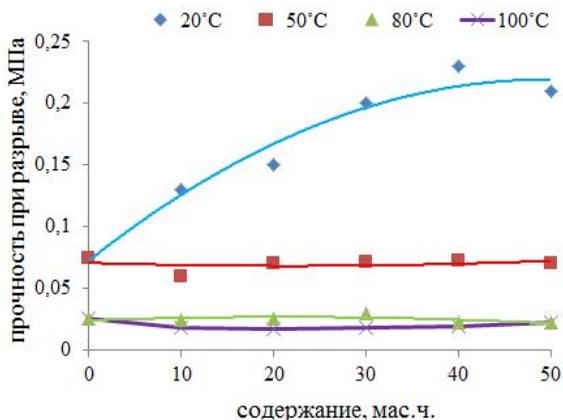


Рис. 2.7. Зависимость прочности герметиков от содержания смолы в интервале температур от 20 до 100 °С

При увеличении временно-температурных режимов сверх указанных в композиции начинают происходить процессы конденсации АФФС, вследствие чего резко повышаются вязкость и прочность (рис. 2.8, рис. 2.10). На рис. 2.10 представлены зависимости вязкости композиций после выдержки при соответствующих температурах, которые подтверждают полученные зависимости (рис. 2.8, 2.9).

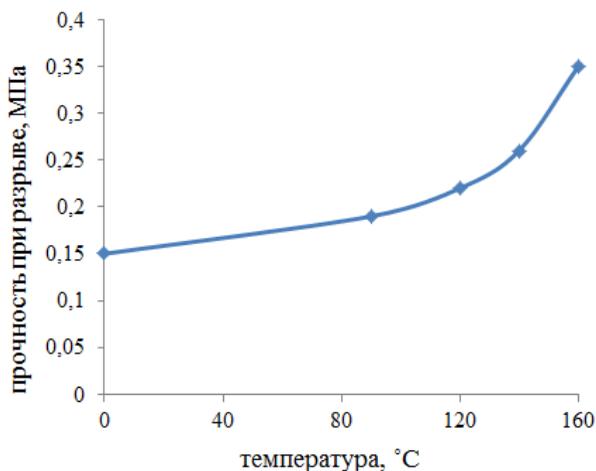


Рис. 2.8. Изменение прочности герметиков после выдержки при соответствующей температуре в течение двух часов

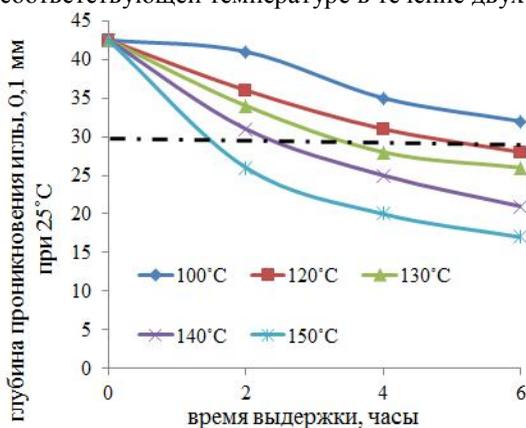


Рис. 2.9. Зависимость пенетрации при 25 °C от времени выдержки при температурах от 100 до 150 °C

На рис. 2.10 представлены зависимости вязкости композиций после выдержки при соответствующих температурах, которые подтверждают полученные зависимости (рис. 2.8, 2.9). Значения вязкости составов, выдержанных при температурах 100 и 120 °C,

близки. При повышении температуры выдержки вязкость композиций резко повышается за счет отверждения смолы, которая затрудняет свободу перемещения макромолекул БК.

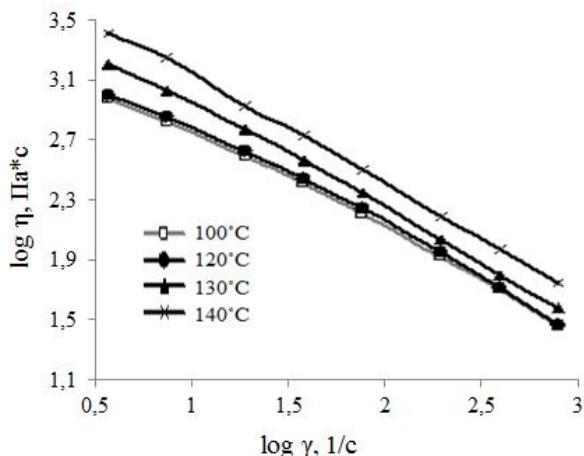


Рис. 2.10. Зависимость вязкости композиций при температурах от 100 до 140 °C от скорости сдвига (время выдержки два часа)

Усиливающий эффект от применения АФФС резольного типа в составе неотверждаемых композиций на основе БК связан с физическими взаимодействиями. Возможное время переработки таких композиций с повышением температуры от 100 до 140 °C снижается с 6 до 2 часов [12, 13].

2.2. Пластификаторы неотверждаемых герметиков на основе бутилкаучука

Пластификаторы являются обязательным компонентом в наполненных резинах и широко используются для облегчения переработки (регулирования вязкости) наполненных резиновых смесей и повышения эластичности полимерных композиций при низких температурах [14]. В резинах на основе БК наибольшее использование получили такие пластификаторы, как парафиновое и индустриальное масло [15]. В производстве неотверждаемых

герметиков наиболее широко применяются пластификаторы И-8а, ароматический пластификатор Пн-6ш [11, 16]. Данные пластификаторы представляют собой нефтяные масла сложного химического состава с молекулярной массой 300-600, состоящие из углеводородов различного строения, а также органических, азот-, серо- и кислородсодержащих соединений [15,17]. Поскольку нефтяные масла практически невозможно разделить на индивидуальные соединения, их принято классифицировать по преобладающему типу углеводородов: парафиновые, нафтеновые и ароматические. Влияние указанных пластификаторов на свойства каучуков и резин сильно зависит от группового химического состава и соответственно их совместимости с каучуками (табл. 2.3). На рис. 2.11 и 2.12 показано влияние природы пластификатора на когезионную и адгезионную прочность композиций. Когезионная прочность композиций уменьшается при переходе от парафинового к ароматическому пластификатору.

Таблица 2.3

Свойства пластификаторов в зависимости от группового состава [15-19]

Состав	Парафиновое масло	Парафино-нафтеное масло индустриальное И-8а	Высоко-ароматическое масло Пн-6ш
Углеводороды, %			
Парафинонафтеновые	92-96	72,7	8-10
Легкие ароматические	Суммарное содержание ароматики 4%	6,8	Суммарное содержание ароматики 82-90 %
Средние ароматические		9,6	
Тяжелые ароматические		9,8	
Смолы, %	-	1,1	7,0-8,0
Совместимость с БК*	Хорошая	Хорошая	Плохая
Параметр растворимости δ , (кДж/см ³) ^{0,5}	15,3	16,1	17,54

*Параметр растворимости БК $\delta = 16,5$ (кДж/см³)^{0,5}

По-видимому, ароматический пластификатор Пн-6ш, благодаря своей дифильности (наличию наряду с полярными соединениями неполярных фрагментов) (табл. 2.3), способствует улучшению совместимости высокополярной АФФС и неполярного БК, что

проявляется в несколько более высоком уровне когезионной прочности композиций. Некоторое повышение когезионной прочности составов с Пн-6Ш (5-10 мас.ч.), возможно, связано с увеличением подвижности цепей каучука (поскольку Пн-6Ш проявляет себя как межструктурный пластификатор) и, следовательно, с этим усилением их ориентации при деформации. Известно, что при введении небольших количеств пластификатора усиление ориентации цепей каучука оказывается большим, чем уменьшение межмолекулярного взаимодействия между цепями, вследствие внедрения молекул пластификатора и наблюдается некоторое увеличение прочностных свойств вулканизатов [15]. Эти закономерности, по-видимому, справедливы и в случае резиновых смесей. При дальнейшем увеличении содержания пластификатора Пн-6Ш начинается характерное ухудшение прочностных показателей.

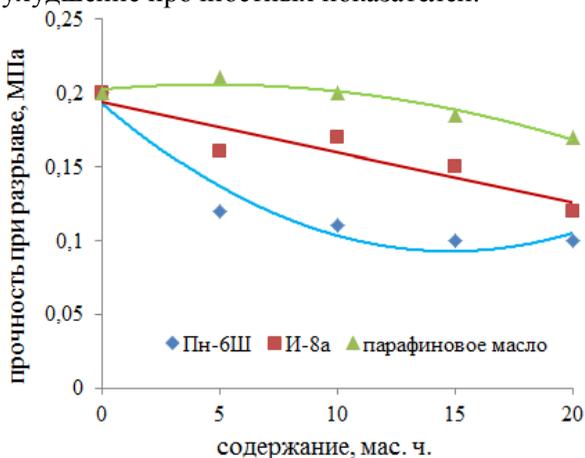


Рис. 2.11. Зависимость когезионной прочности от содержания пластификаторов неотверждаемых композиций на основе БК

И-8А и парафиновое масло ведут себя как классические, хорошо совместимые с БК пластификаторы, снижая прочность. Надо отметить, что до 15 мас.ч. И-8А незначительно уменьшает когезионную прочность композиций. Адгезионная прочность увеличивается при переходе от парафиновых к ароматическим пластификаторам, вероятно по тем же причинам (улучшение совместимости

компонентов в композиции) вне зависимости от типа субстрата (рис. 2.12).

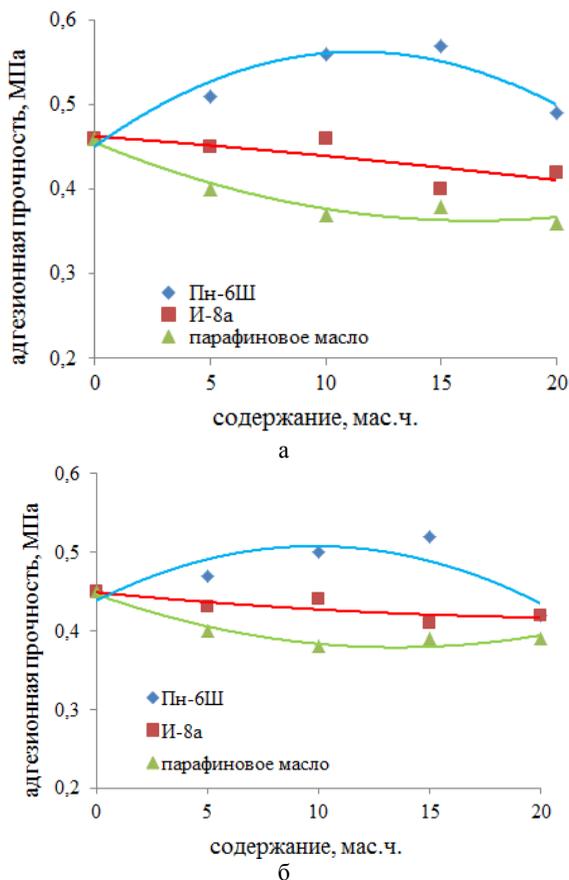


Рис. 2.12. Зависимость адгезионной прочности к дюралюминию (а) и стеклу (б) от содержания пластификаторов в неотверждаемых композициях на основе БК

При больших содержаниях пластификаторов характер разрушения соединения становится адгезионным, т.е. адгезионная прочность уменьшается. Уменьшение адгезионной прочности связано, возможно, с тем, что молекулы пластификатора блокируют (сольватируют) полярные группы [20], благодаря которым обеспечивается адгезия к субстратам. Поскольку для композиции с

парафиновым маслом наблюдается адгезионных характер разрушения, дальнейшие исследования с ним не проводились.

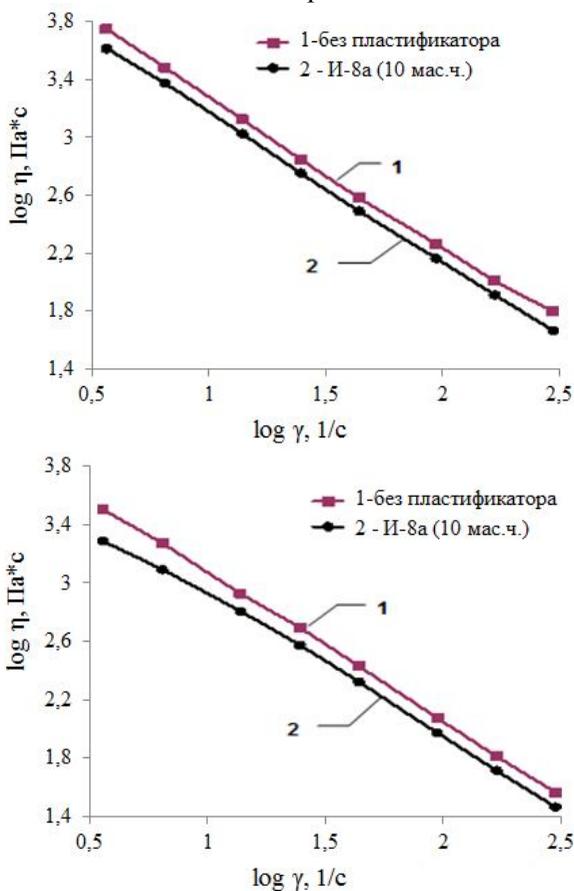


Рис. 2.13. Зависимость вязкости от скорости сдвига при 80 (а) и 120°C (б) для неотверждаемых композиций на основе БК

Известно, что добавки пластификаторов позволяют уменьшить затраты на смешение каучуков с ингредиентами, понизить температуру переработки резиновых смесей [17]. Понижение вязкости при пластификации связано с облегчением перемещения целых молекул относительно друг друга [15]. Установлено, что введение

пластификатора практически равномерно снижает эффективную вязкость композиций во всем изученном диапазоне скоростей сдвига как при температуре переработки, так и при температуре, соответствующей верхнему температурному пределу эксплуатации (рис. 2.13).

Как видно из рис. 2.13, эффективная вязкость композиций с Пн-бш в диапазоне скоростей сдвига $3,59-718 \text{ с}^{-1}$ при 120 и 80 °С несколько ниже, чем у композиций, где в качестве пластификатора используется И-8а, т.е. Пн-бш обладает лучшим пластифицирующим действием. С учетом значения параметров растворимости (табл. 2.3) и анализа полученных по вязкости данных (рис. 2.14) Пн-бш можно отнести к пластификаторам межструктурного типа, а И-8а – к структурным (молекулярным) пластификаторам.

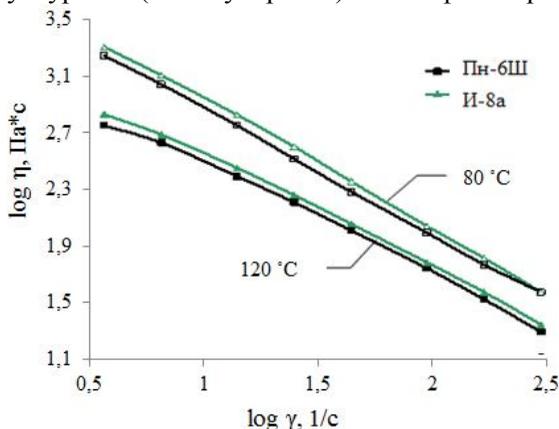


Рис. 2.14. Влияние природы пластификатора на зависимость вязкости от скорости сдвига для неутверждаемых композиций на основе БК

Известно, что для улучшения технологических свойств резиновых смесей межструктурные (плохо совместимые с каучуком) пластификаторы более эффективны, чем молекулярные, поскольку взаимодействуют только с молекулами, находящимися на поверхности вторичных (надмолекулярных) структурных образований [14, 15].

Влияние природы пластификатора на свойства композиций на основе БК представлено на рис. 2.14. Более совместимый

пластификатор И-8а, как все хорошие пластификаторы проникает между макромолекулами цепи полимера, приводит к их «раздвижению» и ослабляет энергетические взаимодействия между ними. Поскольку при переработке происходит перемещение больших отрезков или целых макромолекул, то молекулярные пластификаторы, способствующие повышению подвижности сравнительно небольших отрезков цепи, соответствующих размеру активных цепей сетки, в условиях переработки малоэффективны.

Установлено, что с увеличением содержания ароматических фракций в составе пластификатора когезионная прочность композиций увеличивается. Использование ароматического пластификатора Пн-6ш (до 15 мас.ч.) позволяет несколько повысить адгезионные свойства композиций на основе БК и приводит к более эффективному снижению вязкости при условиях переработки по сравнению с композициями, содержащими парафиновые и парафино-нафтенновые пластификаторы.

2.3. Влияние технологических добавок на свойства неотверждаемых герметиков

Известно, что для обеспечения высоких эксплуатационных характеристик каучуковых адгезивов в контакте с металлическими субстратами необходимо сочетание липкости каучукового слоя при нормальной температуре с высокой когезионной прочностью при повышенной температуре. Этому способствуют применяющиеся в резиновой и шинной промышленности и обладающие широким спектром действия асфальтено-смолистые вещества (АСВ) и нефтеполимерные смолы (НПС), получаемые из продуктов переработки нефти. Наряду с улучшением переработки резиновых композиций они придают ряд специфических свойств резинам: повышают прочность, теплостойкость, придают влагостойкость, монолитность изделиям и др. [3, 21].

Вместе с тем при выборе технологических добавок и пластификаторов, кроме их эффективности и полифункциональности влияния на свойства в полимерных композициях, весьма актуальны вопросы их летучести, особенно если процессы переработки и эксплуатации композиций протекают при повышенных температурах. Учитывая это, а также тот факт, что технологическая добавка должна

хорошо совмещаться с полимером, ее выбор для неотверждаемых герметиков, перерабатываемых механизированно при температурах 100-140 °С, а hot-melt герметиков – при 180-200 °С, представляется непростым. С учетом изложенного для неотверждаемых герметиков на основе БК одними из наиболее подходящих технологических добавок являются АСВ и НПС [22, 23].

АСВ представляют собой систему коллоидного типа, состоящую из трех основных компонентов асфальтенов, смол и масел (табл. 2.4) [15]. Асфальтены являются полициклическими,

сильноконденсированными с короткими алкильными заместителями молекулами, с ММ 1600-6000. В их циклических структурных элементах наряду с карбоциклическими, по-видимому, присутствуют также пяти- и шестичленные азот-, серо- и кислородсодержащие гетероциклы. Смолы по химическому составу приближаются к асфальтенам, а масла –к обычным нефтяным маслам (табл. 2.4).

Таблица 2.4

Групповой состав битумов и рубракса [120]

Групповой состав, %	Битум БН 90/10	Битум БН 70/30	Рубракс
Асфальтены	41-42	38-39	29-30
Смолы	28-30	25-26	20-21
Масла	28-31		49-50
Насыщенные		6-7	
Ненасыщенные		27-28	

Надо отметить, что характер адгезионного разрушения в системе субстрат–резиновая смесь–субстрат определяется двумя факторами: прочностью связи на границе раздела (адгезионной прочностью) и прочностью самого адгезива (когезионной прочностью). От соотношения этих двух факторов в каждом конкретном случае и зависит характер разрушения таких соединений (адгезионный или когезионный). Поэтому для правильной интерпретации экспериментальных данных по влиянию состава полимерной композиции на адгезию к субстрату необходима также информация и о его влиянии на когезионную прочность композиций. В связи с этим в дальнейшем анализ зависимости прочности адгезионного соединения и когезионной прочности композиций от содержания компонентов проводился одновременно [24]. Было установлено, что введение

битумов приводит к некоторому повышению когезионной прочности композиций (рис. 2.15). Повышение прочности в ряду рубракс – битум БН 70/30 – битум БН 90/10 коррелирует с содержанием в АСВ смол и асфальтенов, способных, как известно [100], проявлять в полимерах свойства усиливающих наполнителей (табл. 2.4). Введение рубракса приводит к некоторому снижению когезионной прочности. По-видимому, для рубракса, который содержит минимальное количество асфальтенов, превалирует пластифицирующий эффект.

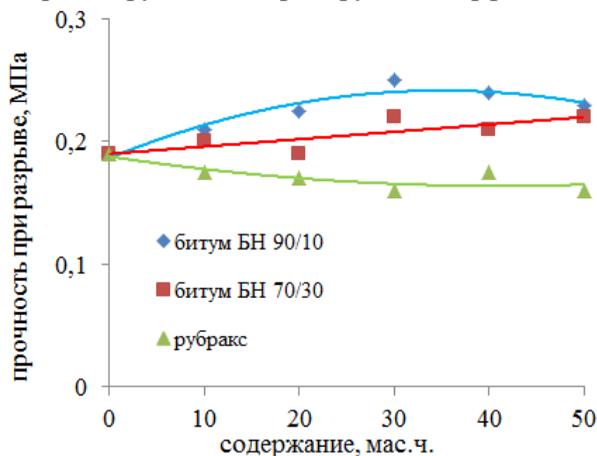


Рис. 2.15. Зависимость когезионной прочности от содержания асфальтено-смолистых веществ в не отверждаемых композициях на основе БК

Не очень значительное повышение когезионной прочности композиции при увеличении содержания битумов связано, по-видимому, с экранирующим влиянием присутствующего в составе ТУ П-803. Учитывая характер влияния АСВ на свойства не отверждаемых композиций на основе БК, следует ожидать, что АСВ могут быть более эффективны в составах с минеральными наполнителями. Влияние АСВ на адгезионную прочность представлено на рис. 2.16. Введение битумов приводит к небольшому повышению адгезионной прочности композиций. Следует, однако, отметить, что в случае битумов наблюдается адгезионный характер разрыва, что, возможно, связано с некоторым увеличением когезионной прочности таких композиций.

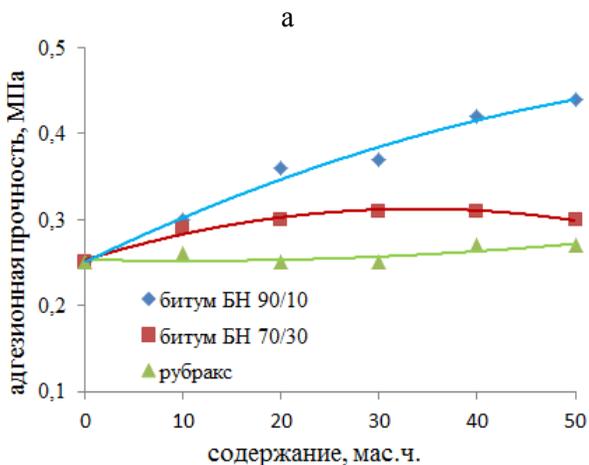
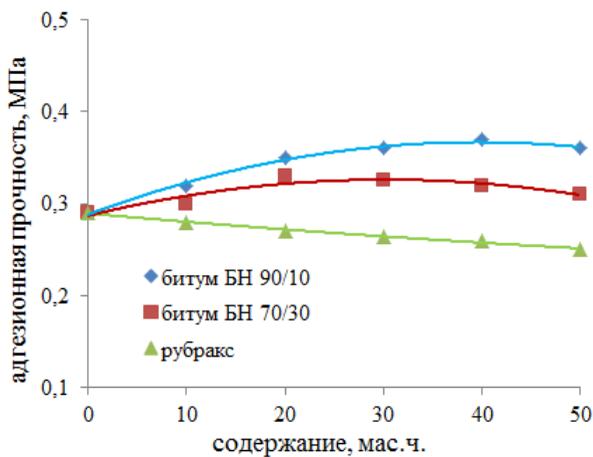


Рис. 2.16. Зависимость адгезионной прочности к дюралюминию (а) и стеклу (б) от содержания асфальтено-смолистых веществ в неотверждаемых композициях на основе БК

Учитывая, что у битума 90/10 содержание ароматических фракций и асфальтенов по сравнению с битумом 70/30 выше (табл. 2.4), он увеличивает общую полярность композиций, и, следовательно, композиции, с ним имеют более высокий уровень адгезионной прочности. При введении рубракса (рис. 2.14) когезионная прочность композиции не увеличивается, и в связи с этим, по-видимому,

сохраняется когезионный характер разрушения при оценке адгезии к дюралюминию и стеклу (рис. 2.15).

Повысить адгезионные свойства составов с битумами (изменить характер разрушения соединения с адгезионного на когезионный) возможно введением в них дополнительных количеств АФФС SP-1045 или используя канифоль. Полная замена АФФС на канифоль в композиции с битумом БН 70/30 приводит к появлению когезионного характера разрушения вне зависимости от природы субстрата (табл. 2.5).

Таблица 2.5

Адгезионная прочность композиции на основе БК к дюралюминию и стеклу в зависимости от содержания битума БН 70/30

Содержание БН 70/30, мас.ч.	Адгезия к дюралю, МПа	Характер разрушения	Адгезия к стеклу, МПа	Характер разрушения
10	0,31	Когезионный	0,3	Когезионный
20	0,33	Когезионный	0,33	Когезионный
30	0,30	Когезионный	0,31	Когезионный
40	0,31	Смешанный	0,31	Когезионный
50	0,32	Смешанный	0,31	Когезионный

АСВ широко применяются для улучшения технологичности при производстве резиновых изделий, облегчая изготовление и переработку резиновых смесей. Наряду с этим повышается качество резиновых композиций, снижается усадка при шприцевании и каландровании, а также улучшается каркасность и конфекционная клейкость резиновых смесей, а также внешний вид резиновых заготовок [17]. Как видно из рис. 2.17, по влиянию на вязкость технологические добавки располагаются в ряду рубракс – битум БН 70/30 – битум БН 90/10. Эффективность пластифицирующего действия связана, по-видимому, с уменьшением содержания масел и увеличением содержания смол и асфальтенов (табл. 2.4). Масла, выделенные из асфальтено-смолистых веществ, влияют на свойства резин, как обычные нефтяные масла. Смолы также, выше их температур размягчения, по-видимому, проявляют пластифицирующий эффект. Асфальтены же, подобно усиливающим наполнителям, повышают вязкость композиций.

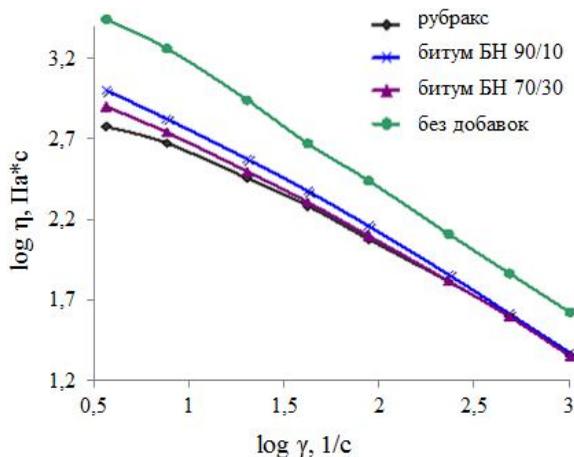


Рис. 2.17. Зависимость вязкости композиций с разными асфальтено-смолистыми веществами от скорости сдвига при 120 °С

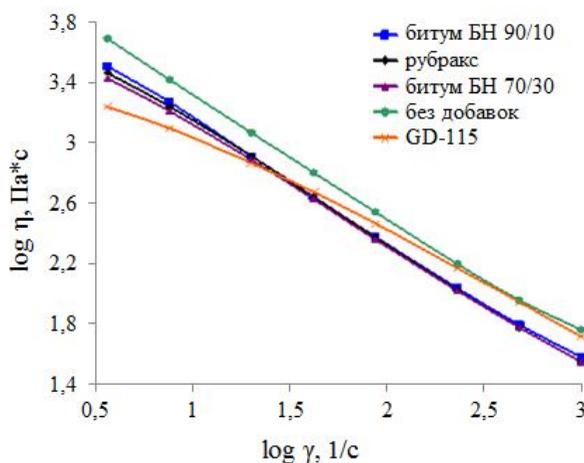


Рис. 2.18. Зависимость вязкости композиций с разными асфальтено-смолистыми веществами от скорости сдвига при 80 °С

Как видно из рис. 2.18, добавки асфальтено-смолистых веществ одинаково уменьшают эффективную вязкость при 80 °С.

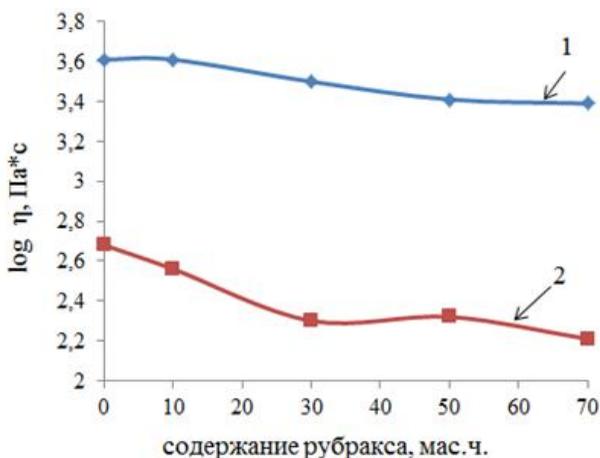


Рис. 2.19. Влияние содержания рубракса на вязкость композиций при 80 °С и минимальных скоростях сдвига $3,59\text{c}^{-1}$ (1) и при 120 °С и средних скоростях сдвига 101c^{-1} (2)

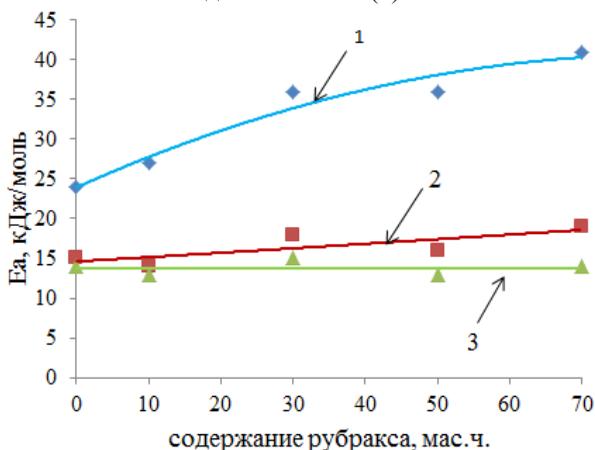


Рис. 2.20. Зависимость эффективной энергии активации от содержания рубракса при скоростях сдвига 1c^{-1} (кр. 1), 10^1c^{-1} (кр. 2) и 10^2c^{-1} (кр. 3)

При низких скоростях сдвига вязкость композиций с АСВ выше, чем вязкость герметика GD-115, следовательно, сама композиция будет проявлять стабильность при повышенных температурах в условиях эксплуатации.

Изучалось влияние содержания рубракса на вязкостные характеристики композиций (рис. 2.19) в режимах, моделирующих условия эксплуатации (кр. 1), и в режимах, моделирующих переработку. Как видно из рис. 2.25а, по влиянию на вязкость технологические добавки располагаются в ряду рубракс > битум БН 70/30 > битум БН 90/10. При 120 °С повышение содержания рубракса до 30 мас.ч. позволяет существенно снизить эффективную вязкость композиций. Эффективность пластифицирующего действия связана, по-видимому, с соотношением содержания в битумах масел, смол и асфальтенов. Масла, содержащиеся в АСВ, влияют на свойства резин как обычные нефтяные масла. Дальнейшее увеличение содержания рубракса до 70 мас.ч. практически не снижает вязкость композиций. При 80 °С и низких скоростей вязкость композиций сдвига снижается менее интенсивно (кр. 1).

Была рассчитана эффективная энергия активации E_a в зависимости от содержания рубракса (10-70 мас.ч.) при скоростях сдвига 1, 10 и 10^2 с⁻¹ (рис. 2.20). При низких скоростях сдвига (кр. 1) изменение E_a от содержания рубракса проявляется наиболее интенсивно. Можно предположить, что это связано со способностью рубракса образовывать пространственную структуру во всем объеме композиций, повышая ее стабильность. При средних и высоких скоростях сдвига пространственная структура разрушается, поэтому зависимость E_a от содержания рубракса имеет линейный характер (кр. 2, 3) [25].

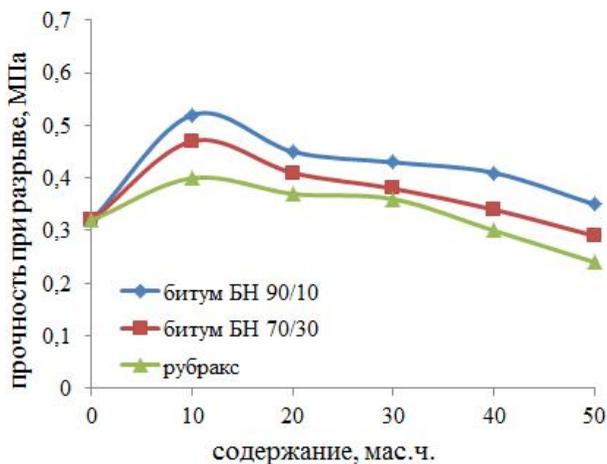
Показано, что когезионная и адгезионная прочность композиций увеличивается в ряду рубракс – битум БН 70/30 – битум БН 90/10, что коррелирует с содержанием в АСВ смол и асфальтенов. Использование АСВ позволяет регулировать вязкостные свойства при температурах выше 100 °С. Наиболее эффективным из изученных АСВ является рубракс при его содержании 30 мас.ч.

Учитывая, что наряду с ТУ основным наполнителем в таких герметиках является мел, изучали влияние АСВ, а также нефтеполимерных смол (НПС) на реологические, физико-механические и адгезионные свойства неотверждаемых композиций на основе бутилкаучука, наполненных мелом. В качестве технологических добавок использованы рубракс, нефтяные битумы марки БН-70/30, битум БН-90/10 и НПС С200S (Южная Корея), R-1100S (Япония), НПС марки Б («Нижекамскнефтехим», Россия).

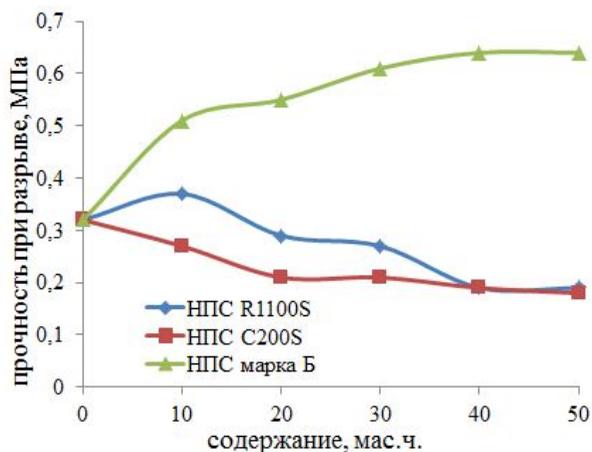
НПС представляют собой продукт полимеризации арилалкен-, диен-, циклодиен-, олефин- и циклоолефинсодержащего нефтяного сырья. Состав фракций сильно зависит от типа сырья и условий пиролиза. Алифатические нефтеполимерные смолы получают полимеризацией углеводородов фракции C_5 , ароматические – полимеризацией углеводородов фракций – C_8-C_{10} .

Известно, что эффекты усиления в резинах при использовании АСВ зависят от полярности каучука (в резинах на основе неполярных каучуков эффекты сильнее) и от типа наполнителя (при вводе АСВ наряду с усиливающими наполнителями в неполярных каучуках эффекты усиления могут не наблюдаться) [21]. Это справедливо и для неотвержденных составов. Действительно, наблюдаемые эффекты увеличения когезионной прочности при вводе АСВ для герметиков на основе БК с мелом выше, чем для герметиков на основе БК наполненных техническим углеродом П-803 [11]. Зависимость когезионной прочности композиций от содержания НПС представлена на рис. 2.21 б. Композиции с НПС марки Б имеют более высокие показатели прочности по сравнению с НПС R1100S, НПС C200S.

Следует, однако, отметить, что в случае битумов сохраняется адгезионный характер разрыва. Характер изменения адгезии при увеличении содержания битума, по-видимому, предопределяется когезионной прочностью таких композиций, так как наблюдается корреляция в поведении этих показателей при увеличении содержания битума (рис. 2.21 и 2.22). При введении рубракса когезионная прочность композиции увеличивается в меньшей степени, чем в случае битумов (рис. 2.21), и, по-видимому, в связи с этим в интервале дозировок от 30 до 50 мас.ч. сохраняется когезионный характер разрушения при оценке адгезии к дюралюминию и стеклу (рис. 2.22). Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о различной способности НПС к повышению адгезионного взаимодействия герметиков к субстрату. Так, было обнаружено, что герметики, содержащие НПС марок C200S и R1100S, значительно отличаются по когезионным и адгезионным свойствам от композиций, содержащих НПС марки Б (рис. 2.23, 2.21 б).



а

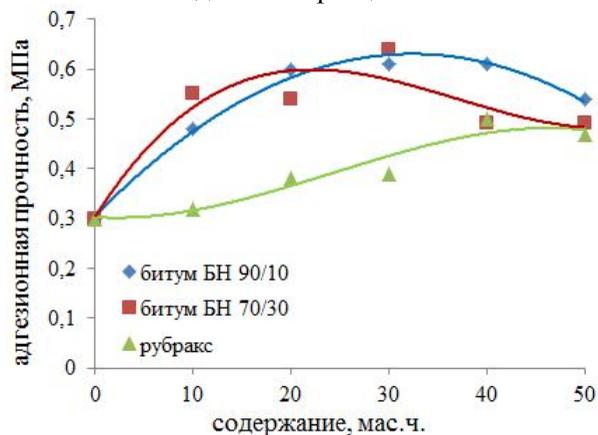


б

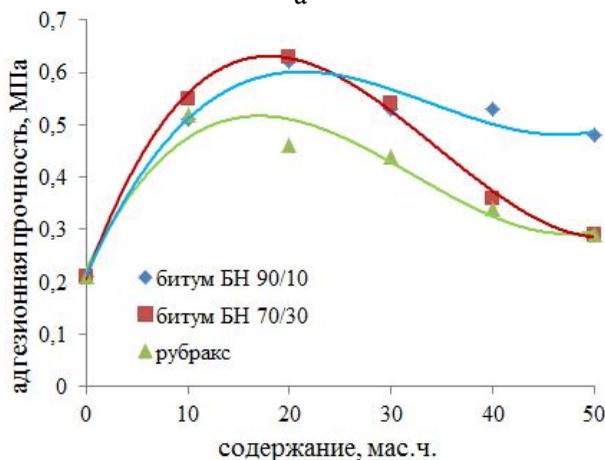
Рис. 2.21. Зависимость когезионной прочности герметиков от содержания асфальтено-смолистых веществ (а) и нефтеполимерных смол (б)

Анализ данных, представленных на рис. 2.23, показал, что зависимость адгезионной прочности композиции как к дюралюминию, так и к стеклу от содержания НПС С200S, НПС R100S имеет экстремальный характер, и оптимальное содержание НПС находится в интервале 20-30 мас.ч. С увеличением их

содержания в герметиках наблюдается изменение характера разрушения с адгезионного на когезионный (10-30 мас.ч.). Адгезионная прочность у герметиков с НПС S200С находится на том же уровне, что и у битумов. НПС марки Б оказалась более эффективной и приводит к более существенному увеличению адгезионной прочности: в 2,5 раза – к дюралюминию и в 3 раза – к стеклу по сравнению с исходными образцами.



а



б

Рис. 2.22. Зависимость адгезионной прочности герметиков от содержания асфальтено-смолистых веществ к субстрату (а – стекло, б – дюралюминий)

Для выяснения различия во влиянии данных модификаторов на адгезионную прочность композиций на основе БК к дюралюминию, нами был применен кислотно-основной подход. Согласно данному подходу, получившему в настоящее время широкое распространение [24, 26, 27], наилучшее взаимодействие в адгезионном соединении достигается тогда, когда один из соединяемых материалов обладает преимущественно кислотными свойствами, а другой – основными.

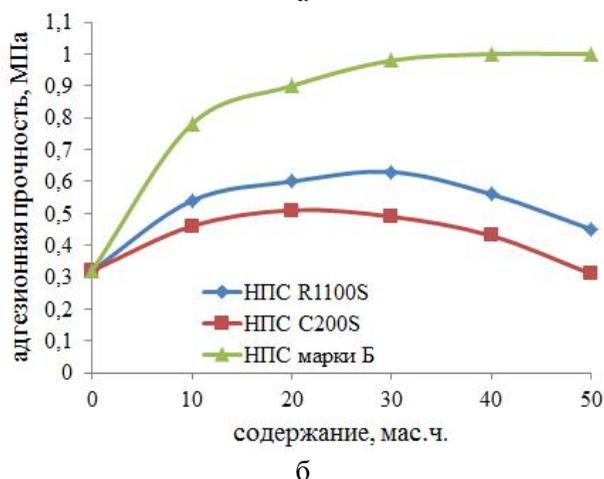
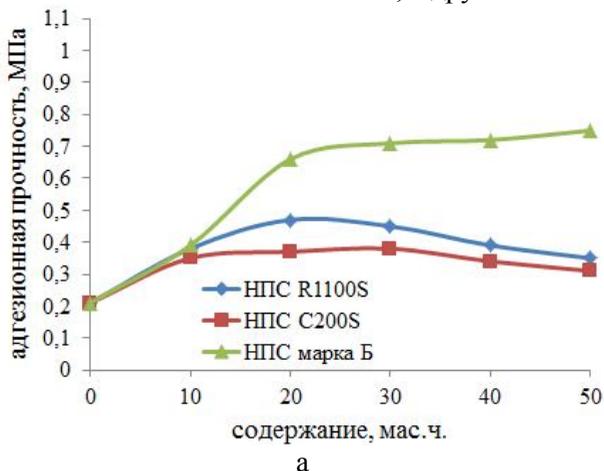


Рис. 2.23. Зависимость адгезионной прочности к субстрату (а – стекло, б – дюралюминий) от содержания нефтеполимерных смол

Кислотно-основные свойства материалов оцениваются методами смачивания. И одной из наиболее практичных характеристик данных свойств является параметр кислотности D , представляющий собой различие в смачивании исследуемых поверхностей тестовыми жидкими основаниями и тестовыми кислотами [28].

В целях обобщенной оценки способности компонентов адгезионного соединения к кислотно-основному взаимодействию авторами [29] предложена величина приведенного параметра кислотности, равная абсолютной разности в параметрах кислотности адгезива и адгеренда:

$$\Delta D = |D_{\text{покрытие}} - D_{\text{субстрат}}|.$$

Рост ΔD свидетельствует о повышении разницы в функциональностях полимера и субстрата и должен сопровождаться (при прочих равных условиях) усилением кислотно-основного взаимодействия.

Чем выше ΔD , тем сильнее кислотно-основное взаимодействие. Поскольку ΔD представляет собой абсолютную разницу параметров, очевидно, что адгезив может проявлять себя по отношению к подложке то кислотой, то основанием. Если соединение имеет большое количество разнообразных функциональных групп, способных к образованию адгезионных связей, это многообразие функциональных групп позволяет осуществлять взаимодействие как с кислотным, так и с основным субстратом. По мере увеличения кислотности или основности субстрата по отношению к адгезиву межмолекулярные взаимодействия усиливаются, и соединения становятся более прочными.

Следует оговориться, что исследования кислотно-основных взаимодействий проводились для дюралюминия. Предполагалось, что, поскольку стекло имеет более высокоэнергетическую и кислую поверхность по сравнению с дюралюминием [1, 30], межмолекулярные взаимодействия для него должны быть сильнее.

Результаты оценки кислотно-основных свойств модифицированных каучуков и подложки приведены в табл. 2.6. Поскольку параметр кислотности рассчитывается с применением значения полной свободной поверхностной энергии (СПЭ) материала,

а также ее дисперсионного и кислотно-основного компонентов, в табл. 2.6 приводятся и эти величины.

Анализируя данные, можно заключить, что кислотно-основные свойства каучуков заметным образом меняются в зависимости от марки смолы. Так, по значениям СПЭ и ее составляющих поверхности модифицированных полимеров имеют заметное сходство, однако параметры кислотности исследованных образцов существенным образом различаются. Наиболее выраженные кислотные свойства придает поверхности композита НПС марки Б ($D = 4,8(\text{мДж}/\text{м}^2)^{1/2}$), НПС марки С200S, напротив, приводит к появлению у полимерной поверхности основных свойств ($D = -2,9(\text{мДж}/\text{м}^2)^{1/2}$), а смола марки R1100S занимает в этом ряду промежуточное положение ($D=1,5(\text{мДж}/\text{м}^2)^{1/2}$).

Таблица 2.6

СПЭ, ее составляющие и параметры кислотности компонентов адгезионных соединений

Образец	γ_s^d , мДж/м ²	γ_s^{ab} , мДж/м ²	γ_{ss} , мДж/м ²	D, (мДж/м ²) ^{1/2}
Композиция с R1100S	32,1	0,2	32,3	1,5
Композиция с С200S	31,3	0,7	32,0	-2,9
Композиция с НПС марки Б	34,1	0,3	34,4	4,8
Подложка из дюралюминия	28,6	12,6	41,2	-0,8

При растворении в каучуке ароматическая НПС придает поверхности композиционного материала выраженный кислотный характер. Определенные нами приведенные параметры кислотности для всех трех адгезионных соединений составили:

- для АС: каучуковый композит + НПС R1100S – металл
 $\Delta D = 2,3(\text{мДж}/\text{м}^2)^{1/2}$;

- для АС: каучуковый композит+НПС С200S – металл
 $\Delta D = 2,1(\text{мДж}/\text{м}^2)^{1/2}$;

- для АС: каучуковый композит+НПС марки Б– металл
 $\Delta D = 5,6(\text{мДж}/\text{м}^2)^{1/2}$.

Таким образом, различное влияние НПС на адгезионную способность каучуков связано, очевидно, с различием кислотно-основных характеристик модифицированных образцов. Последние, в свою очередь, обусловлены самой химической природой НПС. Для

выяснения различий в адгезионном поведении модификаторов близкой химической природы были сняты ИК-спектры НПС и ЯМР-спектры высокого разрешения растворов НПС в четыреххлористом углероде (рис. 2.23, рис. 2,24).

В спектрах НПС, по данным ЯМР (рис. 2.24, табл. 2.7), выделяются 6 типов протонов, характеризующиеся следующими величинами сдвигов [31, 32]: А – ароматические ($6,2-8,0$ млн⁻¹), В – олефиновые ($4,0-6,2$ млн⁻¹), С – метильные и метиленовые в α -положении к бензольному кольцу ($1,0-3,6$ млн⁻¹), D – метиновые парафинов и нафтенос ($1,05-1,5$ млн⁻¹), F – метильные ($0,5-1,05$ млн⁻¹). Относительное содержание протонов различных функциональных групп определялось по интегральному спектру ПМР. Значения интегральных интенсивностей данных шести протонов для каждого образца НПС и значения нормализованных интегральных интенсивностей, т.е. процентное соотношение числа протонов различного типа, полученное путем умножения интегральной интенсивности групп протонов каждого образца НПС на свой коэффициент К, приведены в табл. 2.7.

Анализ спектров свидетельствует о различном строении НПС. По-видимому, это связано с различным способом получения. За рубежом НПС в основном получают каталитическим методом сополимеризации мономеров, входящих в состав фракции пиролиза. В отечественной промышленности наряду с каталитическим применяют иницированный, термический и окислительный методы синтеза НПС. Смолы в зависимости от метода получения имеют различные цвета. При каталитической полимеризации получают относительно светлые смолы (НПС С200S, НПС R11), более темный цвет смол получается при термической полимеризации (НПС марки Б).

В спектрах НПС марки Б наблюдается высокое содержание ароматических протонов, а в спектрах НПС С200S они полностью отсутствуют, в спектрах НПС R1100S количество их незначительно. Данная смола представляет собой продукт термической сополимеризации фракции жидких продуктов пиролиза С₉ (стирола, винилтолуола, дициклопентадиена, индена, α -метилстирола), а конкретно смесь сополимеров: винилбензола с винилтолуолом, стирола с винилтолуолом; винилбензола с инденом, стирола

с инденом; винилбензола с дициклопентадиеном и стирола с дициклопентадиеном).

Таблица 2.7

Характеристики нефтеполимерных смол по данным ЯМР

Образец	Интегральные интенсивности различных типов протонов/ Нормализованные интегральные интенсивности, %						Суммарный интеграл	К
	А	В	С	Д	Е	Ф		
НПС 200S	0/ 0	11/ 6,24	22/ 12,47	40/ 22,68	49,5/ 28,07	54/ 30,62	176,5	0,567
R1100S	5/ 2,93	10/ 5,85	32/ 18,72	44/ 25,74	45/ 26,33	35/ 20,48	171	0,585
НПС марки Б	68/ 28,7	11/ 4,64	75/ 31,65	42/ 17,72	26/ 10,97	15/ 6,33	237	0,422

В ИК-спектрах НПС (рис. 2.25) регистрируются полосы поглощения в области 1350-1470 см^{-1} (деформационные колебания углеводородной цепи). Полоса 970 см^{-1} , наблюдаемая в НПС марки Б, С200S и R1100S, характерна для деформационных колебаний двойной связи. Полосы в области 750-780 см^{-1} характерны для дизамещенных двойных связей в циклах. В ИК-спектрах НПС марки Б наблюдаются полосы поглощения 1493 и 1593 см^{-1} , которые следует отнести к скелетным колебаниям ароматического цикла. Валентные колебания $\text{C}=\text{C}$ бензольного кольца наблюдаются на частотах 1616, 1602, 1493 см^{-1} . Серия достаточно интенсивных полос в области 700-800 см^{-1} вызвана деформационными колебаниями незамещенных связей $\text{C}-\text{H}$ в ароматическом кольце. Регистрируемые полосы в области 908, 1030 см^{-1} могут быть вызваны как деформационными колебаниями углеродного скелета молекул НПС марки Б, так и неплоскими деформационными колебаниями в группировках с олефиновой двойной связью.

В спектрах всех трех НПС наблюдаются интенсивное поглощение при 2930 см^{-1} и полоса средней интенсивности при 1450 см^{-1} , относящаяся соответственно к валентным и деформационным колебаниям в $=\text{CH}_2$ -группах, полоса поглощения при 1377 см^{-1} , которую можно отнести к деформационным колебаниям $-\text{CH}_3$. В спектрах НПС марки Б наблюдаются полосы 1262 и 1030 см^{-1} , относящиеся к асимметричным и симметричным колебаниям группы

=C-O-C (или в первом приближении валентные колебания =C=O и -O-C соответственно).

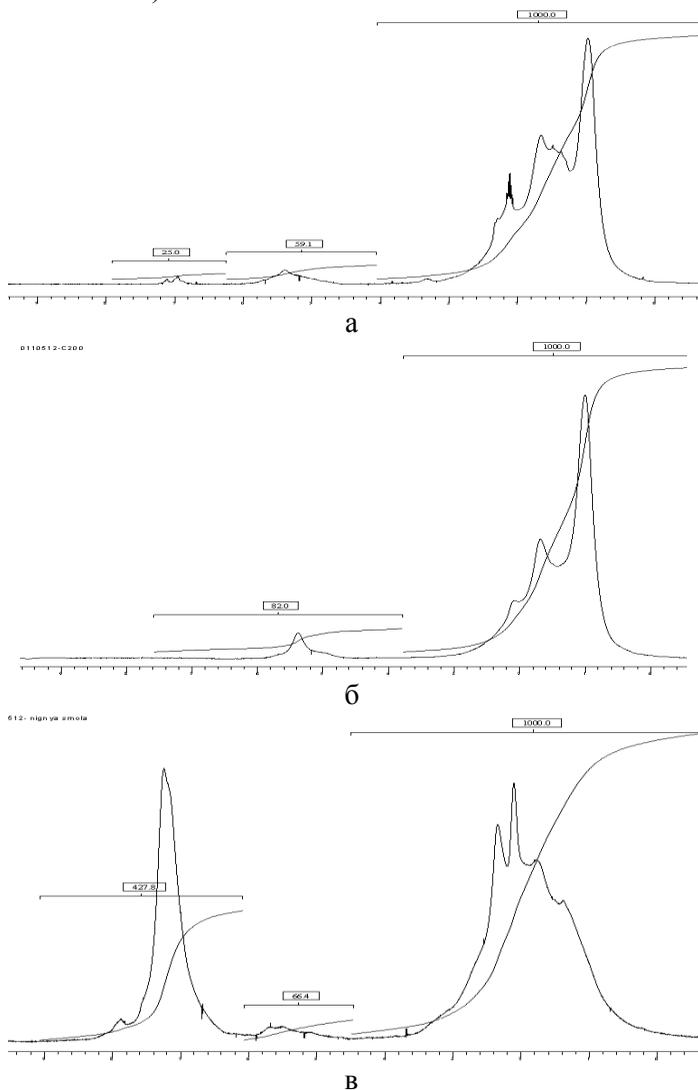


Рис. 2.24. ПМР-спектры растворов НПС в четыреххлористом углероде: а – НПС C200S, б – НПС R1100S, в – НПС марки Б

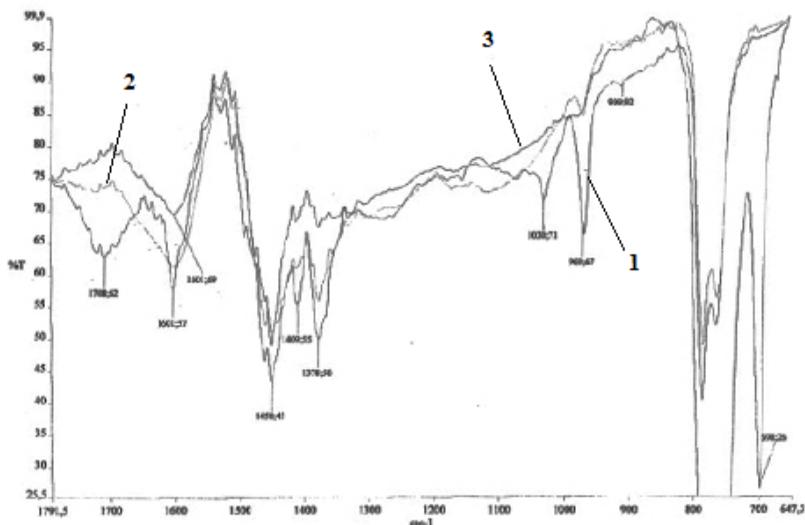


Рис.2.25. ИК спектры 1 – НПС марки Б; 2 – НПС C200S; 3 – R1100S

Таким образом, исходя из спектров НПС марки Б можно сделать вывод, что основную ее часть составляют ароматические ди- и монозамещенные соединения. ИК-спектры НПС R11 НПС C200S близки, но спектры поглощения, соответствующие бензольному кольцу, по сравнению с НПС марки Б практически не проявляются. Следовательно, ароматических соединений в них находится значительно меньше.

Установлено, что повышенные адгезионные свойства неотверждаемых композиций на основе БК, содержащие НПС марки Б, являются следствием сильного кислотно-основного взаимодействия с субстратом (приведенный параметр кислотности имеет значительную величину, равную $5.6(\text{мДж}/\text{м}^2)^{1/2}$). Выявлено, что повышение кислотно-основных взаимодействий НПС марки Б к субстрату обусловлено наличием в ее составе ароматических фрагментов.

Смолы выше их температур размягчения (в условиях переработки при температуре 120 °С) также, по-видимому, проявляют пластифицирующий эффект. Асфальтены же подобны усиливающим наполнителям и повышают вязкость композиций. Соответственно увеличение в составе АСВ масел и смол снижает вязкость композиций. Зависимость вязкости от скорости сдвига композиций с НПС представлена на рис. 2.26 б. При введении НПС наблюдается более существенное снижение вязкости композиций по сравнению с битумами. Уровень снижения вязкости для всех марок НПС одинаков.

Учитывая, что неотверждаемые герметики должны сохранять свои свойства без изменений в течение всего срока эксплуатации, а также тот факт, что в случае их эксплуатации в атмосферных условиях лимитирующим фактором, определяющим эксплуатационную долговечность, является устойчивость к термоокислительному старению, изучали их поведение в процессе термоокислительного старения. Известно [33], что в процессе термоокислительного старения происходит постепенное улетучивание из битумов наиболее легкой мальтеновой фракции и превращение масел и смол в асфальтены. Это приводит к изменению состава битума и увеличению в целом доли асфальтенов, представляющих собой ароматические полициклы, повышению температуры размягчения и в конечном итоге к его охрупчиванию. В отличие от битумов НПС с учетом их природы более стабильны и в меньшей степени изменяют свои свойства со временем.

Было исследовано влияние термоокислительного старения на свойства композиций, содержащих АСВ и НПС (рис. 2.27, 2.28). Как следует из полученных данных, для всех герметиков закономерно происходит ухудшение деформационно-прочностных свойств. Ухудшение свойств герметиков, содержащих битум, можно объяснить испарением из герметика масел и части смол в процессе термоокислительного старения. Следует отметить, что наиболее чувствительным показателем, характеризующим скорость старения эластомерных композиций, является относительное удлинение при разрыве. Особенно сильное уменьшение относительного удлинения (в три раза) происходит для герметиков, содержащих битум, в то время как для аналогичных герметиков, содержащих НПС этот показатель уменьшается всего на 30 %. Исходя из полученных данных

можно предположить, что композиции с НПС будут более долговечны по сравнению с композициями, содержащими битум.

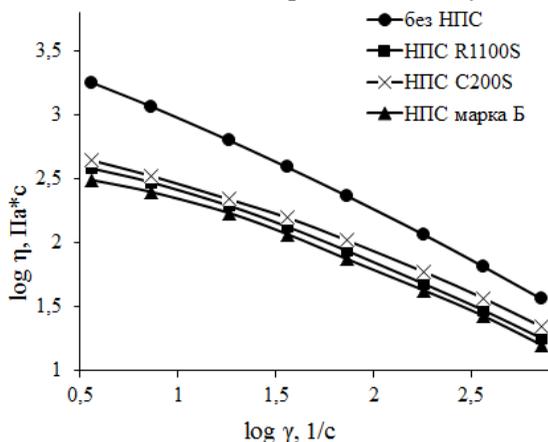


Рис. 2.26. Влияние НПС на вязкость композиций на основе БК в зависимости от скорости сдвига при 180 °С

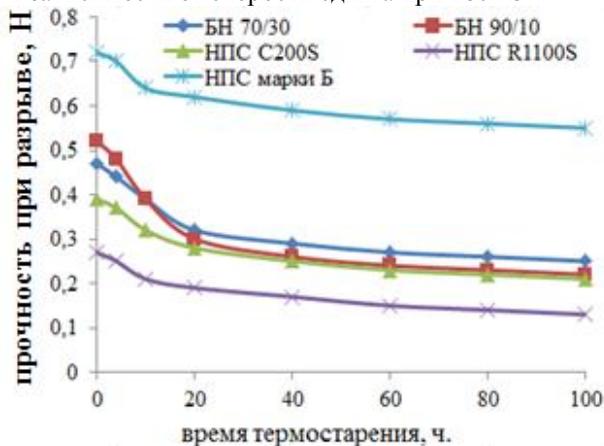


Рис. 2.27. Прочность при разрыве композиций на основе БК с АСВ и НПС при термическом старении (150 °С)

Так как такие композиции при эксплуатации контактируют с влагой воздуха, то достаточно важным показателем является степень водопоглощения (рис. 2.29). Несмотря на то что составы с битумами считаются очень водостойкими, композиции с НПС не уступают и даже превосходят их по этому показателю. Это может быть

обусловлено высоким содержанием в НПС, алкилароматических и циклоалифатических звеньев, обеспечивающих композициям превосходную водостойкость.

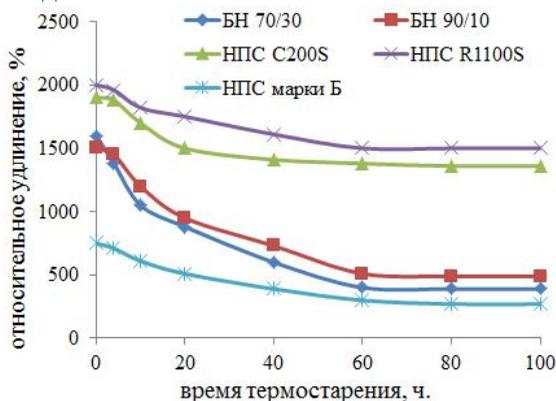


Рис. 2.28. Относительное удлинение при разрыве композиций на основе БК с АСВ и НПС при термическом старении (150 °С)

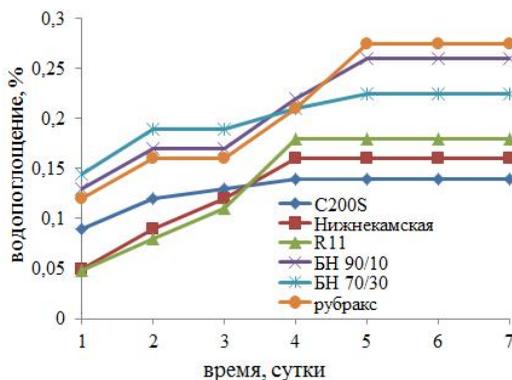


Рис. 2.29. Зависимость водопоглощения композиций от времени выдержки (при температуре 20±2 °С)

Таким образом, в результате проведенных исследований было установлено, что неотверждаемые герметики на основе БК, содержащие НПС, не уступают по комплексу прочностных, адгезионных и реологических свойств герметикам, содержащим АСВ, и гораздо стабильнее по сохранению свойств при термоокислительном

старении [34] существенно превосходя их по прогнозируемой эксплуатационной долговечности. Показано, что высокие адгезионные свойства герметиков с НПС марки Б обусловлены сильным кислотно-основным взаимодействием с субстратом вследствие наличия в структуре НПС повышенного содержания ароматических групп.

Свойства разработанных на основе установленных закономерностей герметиков на основе бутилкаучука с оптимальным содержанием технологических добавок представлены в табл. 2.8.

Таблица 2.8

Свойства композиций на основе бутилкаучука с оптимальным содержанием технологических добавок

Показатели	Композиции на основе БК					
	с БН 70/30	с БН 90/10	с рубраксом	с НПС С200S	с НПС R1100S	с НПС марки Б
Номер композиции	1	2	3	4	5	6
Адгезионная прочность, МПа						
- к дюралюминию	0,63	0,53	0,46	0,45	0,38	0,72
- к стеклу	0,64	0,61	0,39	0,59	0,45	0,85
Характер разрушения	когез.	когез.	когез.	когез.	когез.	когез.
Когезионная прочность, МПа	0,38	0,43	0,36	0,27	0,21	0,72
Относительное удлинение, %	>100 0	>100 0	>1000	>1000	>1000	750
Водопоглощение (24 часа), %	0,21	0,22	0,21	0,12	0,11	0,12
Пенетрация, мм ⁻¹	32	30,6	34,8	38,9	42,8	28,4

2.4. Наполнители неотверждаемых герметиков на основе бутилкаучука

Наполнение – один из основных способов создания полимерных материалов с заданными технологическими и эксплуатационными свойствами. Неотверждаемые герметики, как правило, содержат большие, 100 мас.ч. и более, количества наполнителей (чаще всего

инертных, малоактивных). Тем не менее в связи с большим содержанием наполнителей в составе неотверждаемых герметиков они оказывают значительное влияние на технологические, физико-механические и эксплуатационные свойства, а также удешевляют саму композицию.

Известно, что для обеспечения высоких эксплуатационных характеристик одним из недостатков, существенно ограничивающих применение неотверждаемых композиций, является невысокая прочность по сравнению с отверждаемыми [35]. Именно поэтому в таких композициях часто используются усиливающие наполнители, например, технический углерод (ТУ). Известно, что прочностные и адгезионные свойства эластомерных систем в первую очередь зависят от природы наполнителя, а также от размера, формы и содержания дисперсных частиц [36]. Поэтому содержание наполнителя в композиции вместе с другими целевыми добавками должно быть оптимизировано, для того чтобы придать ей наряду с высокими адгезионными повышенные прочностные свойства без значительного ухудшения вязкостных свойств композиций при переработке. В связи с этим изучалось влияние как активных ТУ (П-803, П-324, П-234), так и инертных наполнителей (мел, каолин, шунгит) на адгезионные, прочностные и вязкостные свойства композиций на основе БК.

Как и ожидалось, с увеличением дисперсности наполнителя когезионная прочность композиций в ряду П-803<П-324<П-234 увеличивается (рис. 2.30). Чем меньше размер частиц наполнителя, тем больше когезионная прочность при их низком содержании. Зависимость прочности композиций от содержания ТУ носит экстремальный характер. Повышение прочности при введении дисперсных наполнителей происходит благодаря образованию в результате взаимодействия частиц наполнителя друг с другом непрерывного армирующего каркаса [37].

ТУ П-803, имея менее развитую поверхность, обладает меньшим усиливающим эффектом. При увеличении содержания твердых частиц в эластомерных системах для композиций с ТУ П-803 и П-324 (40-60 мас. ч.) наблюдается замедление роста, а с ТУ П-234 – резкое снижение когезионной прочности, что связано с нарушением непрерывности сетчатой структуры. Максимальное значение

прочности отмечено для ТУ П-234 при его содержании, равном 50 мас. ч., а для ТУ П-803 и ТУ П-324 – при их содержании 60 мас. ч.

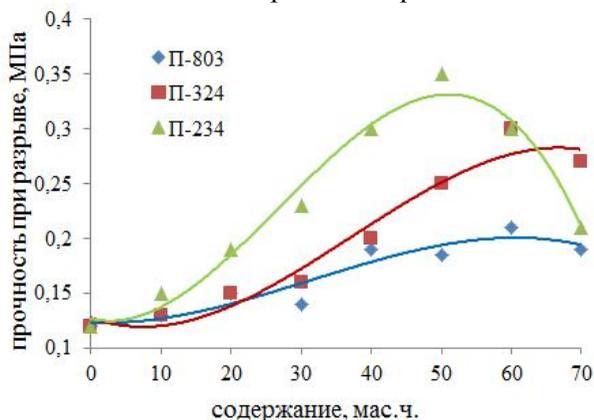
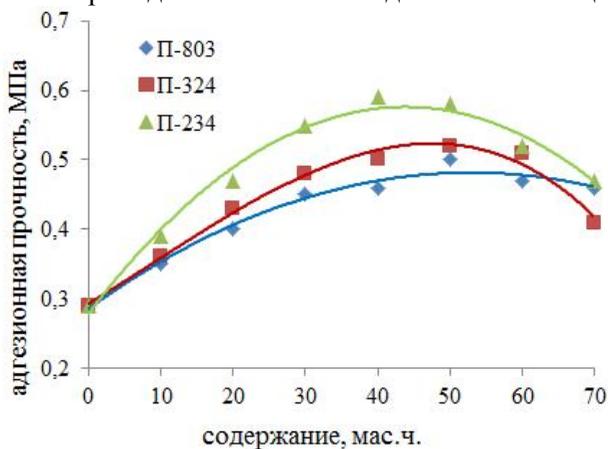


Рис. 2.30. Зависимость когезионной прочности от содержания ТУ композиций на основе БК

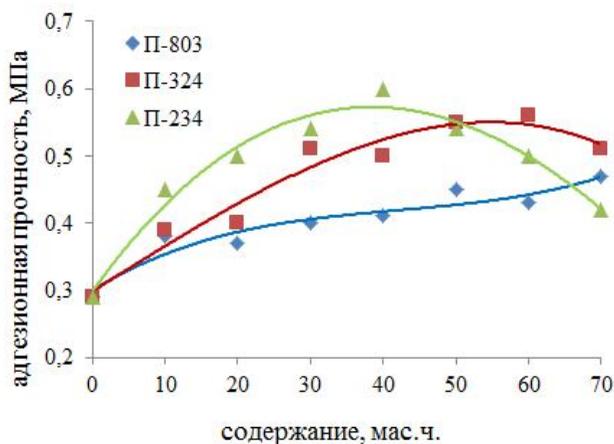
Следует отметить, адгезионная прочность композиций к дюралю и стеклу в зависимости от типа ТУ изменяется в соответствии с когезионной прочностью и также носит экстремальный характер (рис. 2.31). При этом она также увеличивается с переходом от малоактивного ТУ П-803 к высокоактивным ТУ П-234 и П-324. Максимальная адгезия наблюдается для композиций в случае ТУ П-803 при его содержании 50-60 мас.ч., ТУ П-324 (50 мас.ч.) и ТУ П-234 (40 мас.ч.) соответственно. Характер разрушения адгезионного соединения для композиций с ТУ П-803 во всем диапазоне дозировок носит когезионный характер.

Примечательно, что составы с П-803 имеют меньшую вязкость и лучшую технологичность при переработке. Это подтверждают реологические исследования (рис. 2.35). Адгезия композиций с ТУ П-324 и ТУ П-234 к дюралю носит когезионный характер. Межфазный характер разрушения (адгезионный) проявляется только в случае стекла при содержании этих ТУ более 40-50 мас.ч., что связано с высокой когезионной прочностью композиции, превышающей адгезию к стеклу. При высоком содержании наполнителя в поверхностном слое концентрируется большое

количество высокодисперсных частиц, не покрытых эластомером [36], что также может приводить к снижению адгезии композиций.



а



б

Рис. 2.31. Адгезионная прочность к дюралюминию (а) и стеклу (б) от содержания ТУ в композиции на основе БК

В связи с тем что в невсыхающие композиции, как правило, вводят минеральные наполнители как в отдельности (например, мастики строительного назначения должны быть светлыми), а также в

комбинации с ТУ с целью удешевления, изучалось влияние мела, каолина и шунгита на свойства композиций на основе БК.

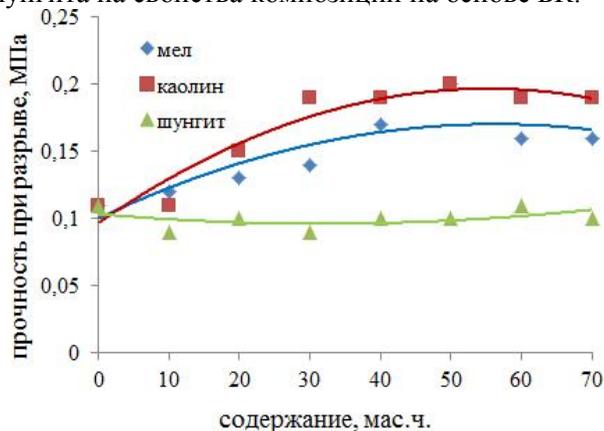


Рис. 2.32. Зависимость когезионной прочности от содержания минеральных наполнителей в композиции на основе БК

Введение светлых наполнителей (рис. 2.32), как и ожидалось, не приводит к значительным повышениям когезионной прочности композиций. Композиции, наполненные мелом и каолином, имеют близкие значения когезионной прочности, монотонно увеличивающиеся с увеличением содержания наполнителей.

Шунгит практически не оказывает усиливающего действия. Однако известно, что шунгит оказывает положительное влияние на свойства резиновых смесей, содержащих дополнительно активные или полуактивные марки ТУ [38]. Действительно, совместное введение шунгита вместе с ТУ П-803 в базовую композицию несколько больше повышает когезионную прочность, чем совместное использование ТУ с мелом или с каолином в тех же количествах (табл. 2.9). Такой же эффект отмечается в [39]. Уровень адгезионной прочности композиций к дюралюминию и стеклу не меняется, характер разрушения остается когезионным.

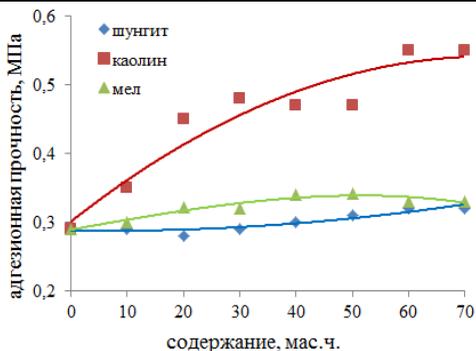
По степени влияния на адгезионные свойства (в случае, когда обеспечивается когезионный характер разрушения) минеральные наполнители можно расположить в следующий ряд: каолин–мел–шунгит (рис. 2.33). По значениям адгезии композиции с каолином,

особенно в случае дюралюминия, существенно (более чем на 40 %) превосходят составы с мелом и находятся на уровне композиций с ТУ П-803. Известно, что каолин представляет собой смесь Al_2O_3 и SiO_2 .

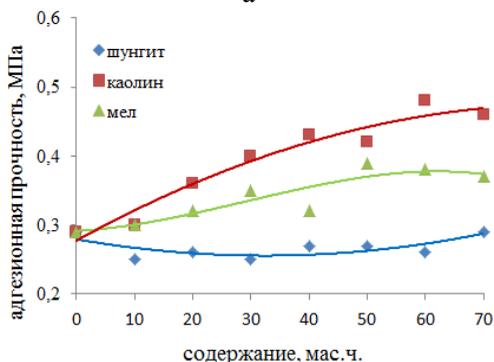
Таблица 2.9

Когезионная прочность композиций на основе БК в зависимости от природы минерального наполнителя (ТУ П-803 и минеральный наполнитель по 20 мас.ч.)

Наполнитель, мас.ч.	Когезионная прочность, МПа
Мел	0,10
Каолин	0,11
Шунгит	0,13



а



б

Рис. 2.33. Зависимость прочности адгезионного соединения композиции на основе БК к дюралюминию (а) и стеклу (б) от содержания минеральных наполнителей

По-видимому, природу высоких значений прочности адгезионного соединения составов, содержащих каолин со стеклом и дюралюминием, можно объяснить близостью природы наполнителя и субстрата. Следует отметить когезионный характер разрыва во всем диапазоне дозировок для дюрала. В случае стекла при содержании каолина и мела более 40 мас.ч. характер разрушения меняется на адгезионный. Наиболее низким уровнем адгезионной прочности (характер разрыва когезионный) обладают композиции, наполненные шунгитом, что связано с низкой когезионной прочностью такой композиций. Однако его применение в изучаемых нами системах представляется интересным, поскольку известно о присутствии в шунгите органических соединений [38, 39]. Органические компоненты, состоящие в основном из алифатически насыщенных углеводов и их производных (кетоны, альдегиды и сложные эфиры), могут действовать как природные ПАВ и адгезионно-активные добавки.

С учетом необходимости ввода в такие композиции для удешевления наряду с усиливающими наполнителями инертных наполнителей оценивалось совместное влияние ТУ и мела (рис. 2.34). Так, при добавлении мела как второго наполнителя в композицию, содержащую ТУ П-803 в количестве 30 мас.ч., адгезионная прочность снижается: ввод 5 мас.ч. мела уменьшает адгезионную прочность на 12 %. Тот факт, что сохраняется когезионный характер разрыва, говорит о том, что падение прочности адгезионного соединения обусловлено уменьшением когезионной прочности композиций.

С учетом полученных результатов представляется перспективным более подробное изучение в дальнейшем совместного влияния ТУ и инертных наполнителей (мела, каолина, шунгита), а также белых саж вместо ТУ с целью создания высоконаполненных композиций без существенного ухудшения свойств герметика.

Содержание наполнителя, а также форма его частиц сильно влияют на вязкость композиций. При этом если в системе формируется коагуляционная структура, образованная частицами наполнителя, то ее реологические свойства в значительной мере определяются структурообразованием в полимерной среде частиц наполнителя и связыванием их друг с другом через адсорбированные на поверхности частиц молекулы полимера.

Метод реологического исследования (рис. 2.35) может быть использован для оценки структурных свойств наполнителя, так как известно, что образование связи каучука с наполнителем ограничивает усадку при шприцевании. Кроме того, четко прослеживается взаимодействие каучука с наполнителем по проявлению аномалии вязкости, так как установлено что для смеси каучука с наполнителями (например, теуглеродом) характерна склонность к образованию тиксотропной структуры [40]. В связи с этим, а также с тем, что такие композиции, как правило, перерабатываются экструзией, оценивалось влияние природы наполнителя на вязкостные характеристики композиций на основе ТУ.

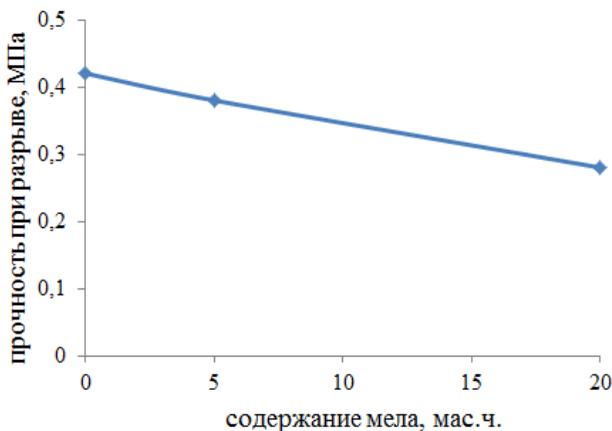


Рис. 2.34. Зависимость адгезионной прочности наполненных композиций на основе БК к дюралю от содержания мела (содержание ТУ П-803 30 мас.ч.)

Из рис. 2.34 видно, что реологические свойства наполненного каучука в зависимости от активности наполнителя проявляются с различной степенью. Введение в композицию на основе бутилкаучука высокоактивных ТУ П-324 и П-234 в отличие от малоактивного ТУ П-803 существенно повышает эффективную вязкость композиций при низких и средних скоростях сдвига. Данный факт объясняется тем, что увеличение степени дисперсности наполнителя (уменьшение размера его частиц) повышает способность к образованию более прочной структурной сетки [37].

Активность ТУ при 120 °С в таких составах незначительно сказывается на проявлении аномалии вязкости. Но по сравнению с инертными наполнителями (мел, каолин) у композиций с активными наполнителями аномалия вязкости проявляется резче, что также связано с образованием ТУ структурной сетки, устойчивой к разрушению при низких скоростях сдвига. При повышении скорости сдвига эти структуры разрушаются, и вязкость смесей резко снижается.

Промежуточное положение по влиянию на эффективную вязкость композиций и по проявлению аномалии вязкости по отношению к активным и инертным наполнителям занимают композиции, наполненные шунгитом. Известно, что шунгит легко вводится в каучуки, хорошо смешивается и диспергируется в резиновых смесях неполярных каучуков [38, 39]. Уровень вязкостных свойств композиций с шунгитом в области средних и высоких скоростей сдвига позволяет сделать вывод, что по технологичности они не уступают композициям с ТУ П-803.

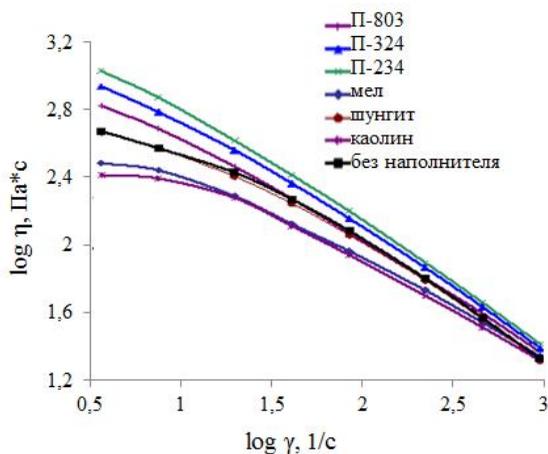


Рис. 2.35. Зависимость вязкости композиций с разными наполнителями от скорости сдвига при 120 °С. Содержание наполнителя равно 30 мас. ч.

У композиций с инертными наполнителями (мелом и каолином) в диапазоне низких скоростей сдвига проявляются области ньютоновского течения.

Повышение температуры до 150 °С приводит к появлению более существенной разницы значений эффективной вязкости в зависимости от активности ТУ (рис. 2.36), а также к появлению области ньютоновского течения при низких скоростях сдвига в композициях с ТУ П-803. Для композиций с инертными наполнителями область ньютоновского течения расширяется до области средних скоростей сдвига (30 c^{-1}). Зависимости вязкости композиций с каолином и мелом от скорости сдвига имеют близкие значения.

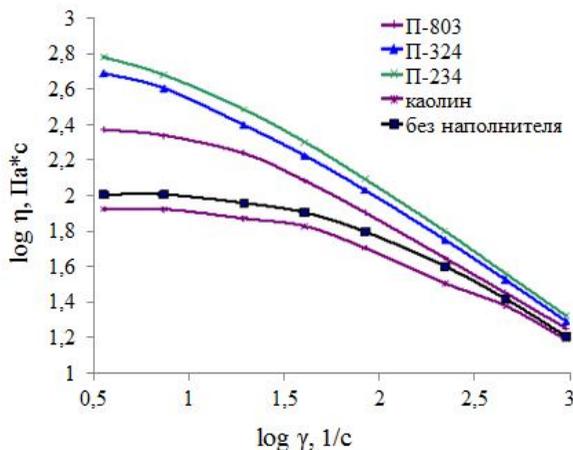


Рис. 2.36. Зависимость вязкости композиций с разными наполнителями от скорости сдвига при 150 °С. Содержание наполнителя равно 30 мас. ч.

Изучено влияние степени наполнения на вязкостные свойства композиций (рис. 2.37) при температурах переработки. Увеличение степени наполнения и возрастание скорости деформации способствует проявлению ярко выраженной аномалии вязкости. Чем выше степень наполнения, тем больше угол наклона соответствующей кривой к оси абсцисс.

Введение наполнителя при 80 °С так же, как и при более высоких температурах, приводит к уменьшению зависимости вязкости от скорости сдвига (рис. 2.37), т.е. аномалия вязкости проявляется менее интенсивно. Вместе с тем следует отметить, что введение даже

активных наполнителей при такой температуре приводит к снижению вязкости по сравнению с композицией без наполнителя при низких скоростях сдвига. При данной температуре активность ТУ влияет на вязкость менее существенно, чем при более высоких температурах (кривые вязкости с ТУ П-803 и ТУ П-324 накладываются друг на друга). Вязкость всех композиций при 80 °С и низких скоростях сдвига ($3,59 \text{ c}^{-1}$) выше вязкости герметика GD-115, что говорит о их большей стабильности сохранения формы при повышенных температурах эксплуатации.

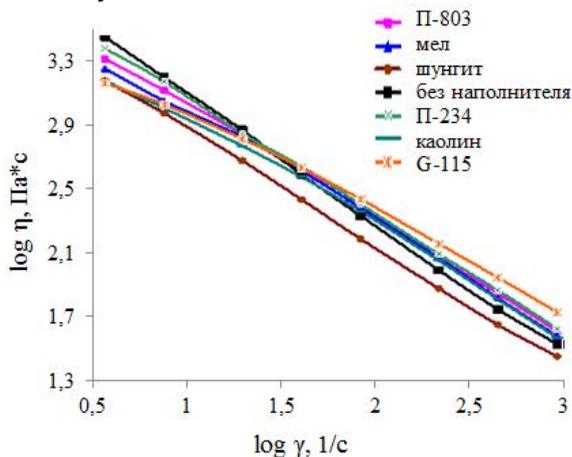


Рис 2.37. Зависимость вязкости композиций с разными наполнителями от скорости сдвига при 80 °С. Содержание наполнителя 30 мас.ч.

Исходя из полученных результатов можно заключить, что существенное влияние на свойства неотверждаемых герметиков оказывает дисперсность ТУ. Наиболее оптимальным наполнителем для таких составов, учитывая влияние на прочностные и вязкостные характеристики, является ТУ П-803. Показана возможность совместного введения мела (до 10 мас.ч.) в композиции с ТУ без значительных снижений адгезионной прочности и изменения характера разрушения адгезионного соединения. Показана перспективность использования каолина в высоконаполненных составах без существенной потери адгезионных и прочностных свойств.

Известно, что эффекты усиления при введении наполнителя главным образом связаны с поверхностными явлениями на границе раздела фаз дисперсный наполнитель – полимер. К ним относятся явления смачивания, адсорбции, адгезии, релаксационные процессы в тонких слоях на границе раздела фаз. Уровень межфазного взаимодействия, а значит, и свойства наполненной композиции могут регулироваться модификацией поверхности как полимера, так и наполнителя [37].

Как уже упоминалось, одним из широко используемых наполнителей при производстве герметизирующих материалов на основе полимеров является мел (карбонат кальция). Появление новых и модификация существующих наполнителей предоставляет широкий диапазон возможностей для улучшения свойств полимерных композиций. Примером является карбонат кальция природного происхождения – мел, мрамор или, например, химически осажденный, ассортимент которого в настоящее время в результате появления новых способов их получения и обработки расширяется.

Карбонат кальция привлекателен для разработчиков и переработчиков полимерных композиций по нескольким причинам [41-43]: свободен от тяжелых металлов, нетоксичен, не имеет вкуса и запаха и может быть допущен к контакту с пищей. К тому же при необходимости легко регулируется распределение частиц карбоната кальция по размерам, существует возможность легкого нанесения покрытий на поверхность частиц для регулирования полярности поверхности и улучшения реологических свойств, существует возможность введения в полимерную композицию в больших количествах без значительного увеличения вязкости.

В качестве наполнителя карбонат кальция широко используется в неотверждаемых и отверждаемых герметизирующих материалах на основе эластомеров и реакционноспособных олигомеров. В их составе содержание наполнителя составляет до 60 % и более [44]. Широкий ассортимент предлагаемого в качестве наполнителя карбоната кальция позволяет оптимизировать термодинамическое состояние на границе раздела фаз полимер – наполнитель, тем самым, улучшая диспергирование карбоната кальция в полимере и, следовательно, повышая технологичность и свойства композиций. Благодаря этим преимуществам карбоната кальция эффективно его использование в

неотверждаемых герметизирующих композициях, в частности типа hot melt на основе бутылкаучука (БК).

Изучалось влияние содержания, дисперсности и полярности поверхности карбоната кальция на физико-механические, реологические свойства наполненных неотверждаемых герметизирующих композиций типа hot melt на основе БК и термопластов различной природы (сополимер этилена с винилацетатом СЭВА 11808-340, содержание винилацетата 23-30 %, и полиэтилена высокого давления ПЭВД 15803-020). Изучение влияния наполнителей проводилось в композиции состава: БК-1675Н (100 мас.ч.), пластификатор Пн-6ш (10 мас.ч.), рубракс (30 мас.ч.), техуглерод П-803 (5 мас.ч.), СЭВА или ПЭВД (20 мас.ч.).

Использовались следующие типы наполнителей: МТД-2 (Белгородского месторождения), Omyacarb 2X, Omyacarb 5X (производство Omya), Winnofil SPT (производство Solvay Chemicals, Inc.), основные характеристики которых приведены в табл. 2.10.

Таблица 2.10

Характеристики наполнителей

Наименование	Происхождение карбоната кальция		Средний размер частиц	Удельная площадь поверхности по методу BET, м ² /г	Поверхность частиц наполнителя
МТД-2	Природный	мел	20 мкм	0,5	Негидрофобизиров.
Omyacarb 5X		мрамор	5 мкм	4	Негидрофобизиров.
Omyacarb 2X			2 мкм	4	Негидрофобизиров.
Winnofil SPT	Химически осажденный		0,05 мкм	21	Гидрофобизиров.

Следует учесть, что все выбранные наполнители, за исключением мела Winnofil SPT, негидрофобизированы. Гидрофобизация карбоната кальция производится в целях придания частицам водоотталкивающих свойств в основном жирными кислотами (например, стеариновой кислотой). При этом поверхность наполнителя становится углеродородоподобной, что сопровождается уменьшением полярности поверхности. В результате существенно изменяется уровень взаимодействия на границе раздела фаз полимер-наполнитель, повышается совместимость наполнителя и

полимера, что дает преимущество более быстрого внедрения и смешения, улучшенное диспергирование и пониженное энергопотребление, уменьшение вязкости [45].

Известно, что повышение прочности полимерных композиций активными наполнителями происходит в результате образования межфазных слоев. При этом вблизи поверхности наполнителя осуществляется дополнительная ориентация макромолекул полимера, что также способствует повышению прочности композиций [42]. Предполагается, что двумя основными причинами увеличения прочности при введении наполнителя является увеличение удельной поверхности наполнителя и образование связи полимер – наполнитель на границе раздела фаз. Чем сильнее физические взаимодействия и ориентирующие эффекты по отношению к макромолекулам, тем выше прочность. При определенном содержании наполнителя, зависящем от его природы и содержания, наблюдается максимальное повышение прочности композиций. На рис. 2.38 представлено влияние содержания и дисперсности наполнителей на прочность неотверждаемых композиций с ПЭВД (а) и СЭВА (б).

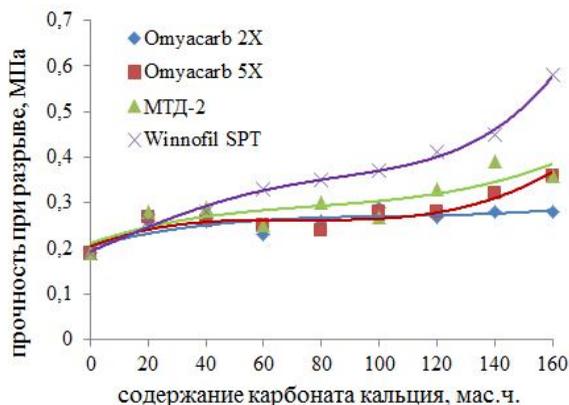
Когезионная прочность композиций на основе БК и ПЭВД (БК+ПЭВД) в ряду МТД-2 – Оmyacarb 5X – Оmyacarb 2X – Winnofil SPT повышается, т.е. наблюдается взаимозависимость дисперсности наполнителя (табл. 1) и прочности композиций (рис. 2.38а). Со снижением размера частиц наполнителя (табл. 2.10) повышение прочности начинает проявляться при меньшем содержании наполнителя. Соответственно, чем больше площадь контакта, чем сильнее физические взаимодействия и ориентирующие эффекты по отношению к макромолекулам, тем выше прочность [37]. Так, карбонат кальция марки МТД-2, имея менее развитую поверхность (табл. 2.10), обладает меньшей способностью к повышению прочности. В случае использования ультрадисперсного наполнителя с наноразмерными частицами повышение прочности наблюдается уже при содержании наполнителя 20 мас.ч. (рис. 2.37). В случае содержания наполнителя выше 100 мас.ч. повышение когезионной прочности происходит более интенсивно в результате образования, по-видимому, непрерывного армирующего каркаса матрицы наполнителя за счет взаимодействия частиц наполнителя друг с другом.

Повышение прочностных свойств также зависит от уровня межфазного взаимодействия на границе раздела фаз дисперсный наполнитель – полимер. Если наполняемая среда имеет неполярную поверхность, максимальное повышение прочности будет наблюдаться при использовании наполнителей с неполярной поверхностью. При использовании в качестве наполнителя карбоната кальция, обладающего полярной поверхностью [42], частицы наполнителя недостаточно смачиваются неполярным полимером, в результате будет наблюдаться минимальное повышение прочности.

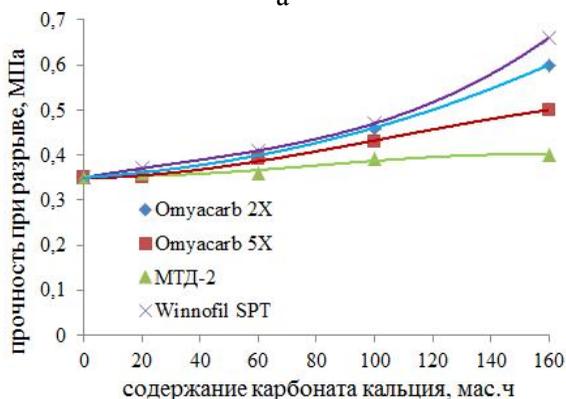
Это и подтверждается полученными результатами (рис. 2.38а): гидрофобизированный наполнитель Winnofil SPT проявляет лучшие эффекты по сравнению с негидрофобизированными марками карбоната кальция МТД-2, Омукарб 5Х и Омукарб 2Х. Таким образом, в случае наполнения неполярных полимеров определяющее значение при оценке усиливающего эффекта имеет дисперсность наполнителя. При замене ПЭВД на СЭВА и соответственно при повышении полярности также наблюдается повышение прочности композиций с увеличением содержания наполнителя (рис. 2.38б). Однако уровень прочности композиций на основе БК и СЭВА (БК+СЭВА) ниже, чем композиций на основе БК+ПЭВД, что связано с разницей в прочности самих термопластов (СЭВА 11808-340 – 3,92-4,9 МПа, ПЭВД 15803-020 – 11,3 МПа).

При увеличении полярности полимерной композиции повышение прочности от введения наполнителей зависит уже не от ее дисперсности. Обращает на себя внимание тот факт, что герметики, наполненные карбонатом кальция МТД-2, по сравнению с мраморнизированными марками карбоната кальция Омукарб 5Х и Омукарб 2Х проявляют более высокую прочность, что, по-видимому, можно связать с разницей в их морфологии. МТД-2 состоит из частиц аморфной структуры, в то время как Омукарб 5Х и Омукарб 2Х – в основном из раздробленного мрамора, т.е. из частиц кристаллической структуры. По-видимому, условия формирования контакта полярных полимеров с полярными наполнителями и соответственно уровень взаимодействия на границе раздела в процессе смешения улучшаются по сравнению с системой неполярный полимер – полярный наполнитель настолько, что начинает проявляться разница в морфологии используемых

наполнителей. Это приводит к тому, что наполнитель, находящийся в аморфном состоянии, способен при прочих равных условиях к образованию более развитой поверхности контакта с полимером, чем наполнитель в кристаллическом состоянии.



а



б

Рис. 2.38. Влияние содержания и дисперсности наполнителей на прочность неотверждаемых композиций с СЭВА (а) и ПЭВД (б). Содержание термопластов 20 мас.ч.

Вместе с тем следует отметить, что наиболее существенное и в случае композиций с ПЭВД, и в случае композиций с СЭВА повышение прочности наблюдается при использовании

наноразмерного карбоната кальция (Winnofil SPT). По-видимому, это связано с тем, что эффекты размера частиц и соответственно развитости поверхности перекрывают эффекты полярности поверхности наполнителя. Таким образом, в полярных системах (БК+СЭВА) при оценке эффективности карбоната кальция как наполнителя необходимо учитывать его дисперсность, полярность поверхности и морфологию.

Поскольку переработка неотверждаемых герметиков осуществляется в основном механизированно, большое значение имеют вязкостные свойства смесей в условиях переработки. Такие композиции должны обладать способностью перерабатываться в экструдере, невысокой вязкостью в температурном интервале переработки (100-200 °С). Содержание наполнителя, а также форма его частиц сильно влияют на вязкость композиций. Введение дисперсных наполнителей приводит к уменьшению подвижности макромолекулярных цепей, росту жесткости полимерной матрицы и обеспечивает возможность экструзии полимерной системы за счет снижения эластичности, что способствует улучшению технологических свойств полимерных композиций, уменьшая главным образом разбухание и искажение формы экструдата [46, 47]. Как видно из рис. 2.39а, введение 100 мас. ч. наполнителя в композицию на основе БК и ПЭВД приводит к повышению эффективной вязкости композиций.

Значение эффективной вязкости с различными наполнителями в системе на основе неполярных полимеров коррелирует с величиной удельной площади поверхности наполнителей. В ряду МТД-2 – Омукарб 5Х – Омукарб 2Х – Winnofil SPT эффективная вязкость композиций увеличивается, что наиболее существенно проявляется в области малых скоростей сдвига. Разница в размерах частиц наполнителя незначительно сказывается на значении эффективной вязкости. Так, для карбоната кальция марок Омукарб 2Х и Омукарб 5Х, имеющих одинаковую удельную поверхность и полярность, но различающихся по размеру частиц в два раза (что связано с разницей распределения частиц по размеру), эффективная вязкость при условиях, моделирующих режимы переработки (температура 180 °С, скорость сдвига 75 с^{-1} , соответствующая минимальная скорость

экструзии герметизирующей композиции), составляет 129 Па·С (табл. 2.11).

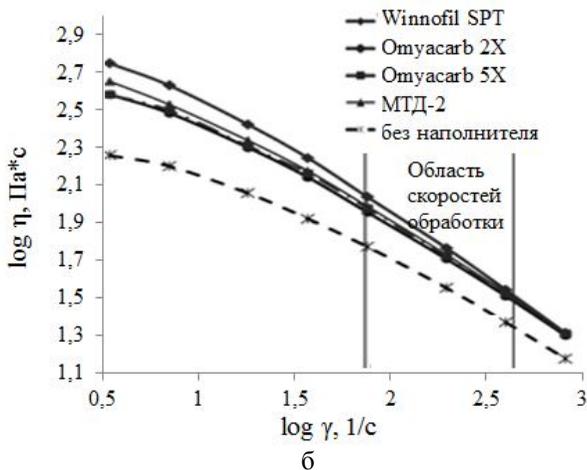
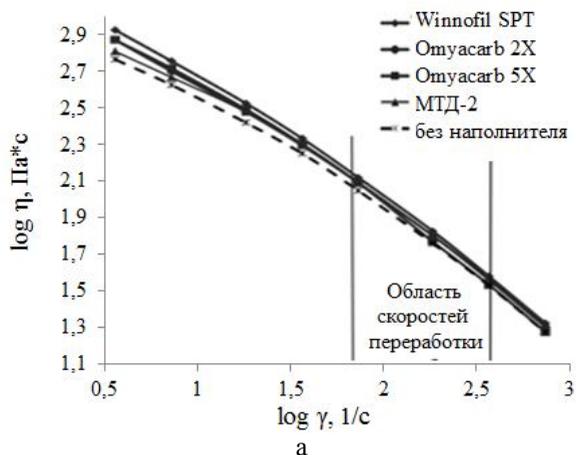


Рис. 2.39. Зависимость вязкости от скорости сдвига для композиций с ПЭВД (а) и с СЭВА (б) с различными наполнителями. Содержание наполнителя 100 м.ч., температура 180 °С, скорость сдвига 3,59-728 с⁻¹, содержание термопласта: 20 мас.ч.

С увеличением удельной площади поверхности и уменьшением размера частиц наполнителя аномалия вязкости композиции

проявляется несколько интенсивнее. При увеличении полярности полимерной композиции на основе БК с заменой ПЭВД на СЭВА наблюдается существенное снижение эффективной вязкости в случае отсутствия наполнителя, что можно связать со свойствами термопласта, его структурой и более низкой температурой плавления по сравнению с ПЭВД. Значительное повышение эффективной вязкости композиций при введении наполнителя (рис. 2.38б) связано с усилением взаимодействия наполнителя с полимерной составляющей композиций и с образованием структурной сетки физических связей.

Таблица 2.11

Эффективная вязкость композиций с разными наполнителями при условиях, моделирующих режимы переработки (температура 180 °С, скорость сдвига 75 с⁻¹, (содержание наполнителя 100 мас.ч.)

Наполнитель, марка	ПЭВД (20 мас.ч)		СЭВА (20 мас.ч.)	
	Эффективная вязкость, Па·с	%*	Эффективная вязкость, Па·с	%*
Без наполнителя	118		60	
Winnofil SPT	138	16	112	86
Omyacarb 2X	129	9	93	55
Omyacarb 5X	129	9	98	63
МТД-2	128	8,9	100	66

* Увеличение значения эффективной вязкости композиции по отношению к композиции без наполнителя

Во всем изученном диапазоне скоростей сдвига с введением наполнителя интенсивнее проявляется аномалия вязкости, что свидетельствует о разрушении физической структурной сетки в системе при увеличении скорости сдвига. В условиях, моделирующих режимы переработки, эффективная вязкость композиций с СЭВА при введении наполнителя повышается более чем на 50 %, а для композиций с ПЭВД – менее чем на 20 % по отношению к базовой композиции (табл. 2.11). За исключением композиций с МТД-2, с увеличением удельной площади поверхности эффективная вязкость композиций возрастает. Наиболее высокие значения эффективной вязкости имеют композиции с наноразмерным карбонатом кальция Winnofil SPT.

Высокая эффективная вязкость композиции с мелом МТД-2 является следствием усиления контакта на межфазной границе полимер-наполнитель, приводящего к повышению эффективной вязкости. Следует отметить, что разница в морфологии выбранных наполнителей по влиянию на вязкость композиций на основе БК проявляется только в случае повышения полярности полимерной композиции.

Наиболее наглядное влияние полярности поверхности наполнителя и его морфологии проявляется при оценке влияния его содержания (от 0 до 160 мас.ч) на изменение вязкости композиций, содержащих ПЭВД и СЭВА (рис. 2.40).

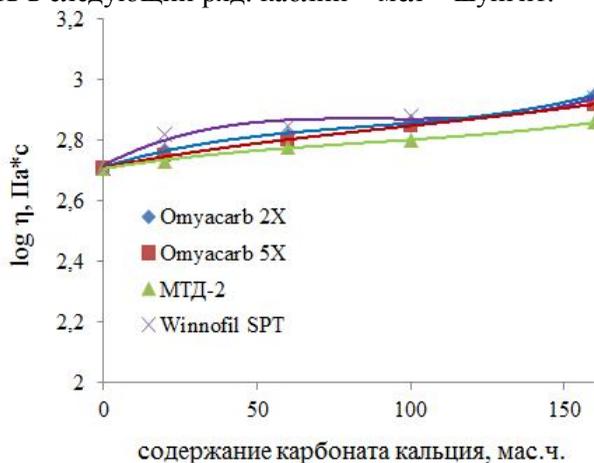
Для обеих систем увеличение содержания наполнителя приводит к повышению вязкости. Интенсивность увеличения эффективной вязкости в значительной степени зависит от полярности полимерной композиции. В композициях (БК+ПЭВД) увеличение содержания наполнителя способствует небольшому повышению вязкости. Более значительное увеличение эффективной вязкости с увеличением содержания мела происходит в композициях БК+СЭВА. В обоих случаях наибольшей вязкостью обладают составы с наноразмерным карбонатом кальция.

Таким образом, в результате проведенных исследований было установлено следующее:

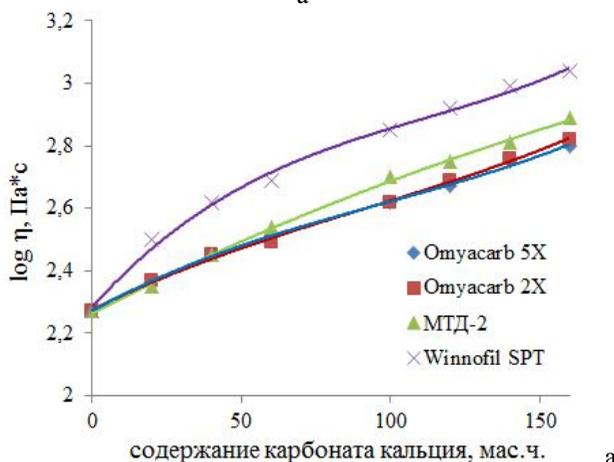
1) Существенное влияние на свойства неотверждаемых герметиков оказывает дисперсность ТУ. Наиболее оптимальным наполнителем для таких составов с учетом влияния на прочностные и вязкостные характеристики является ТУ П-803.

2) Показана возможность совместного введения в композиции с ТУ мела без значительного снижения адгезионной прочности и изменения характера разрушения адгезионного соединения. Показана перспективность использования каолина в высоконаполненных составах без существенной потери адгезионных и прочностных свойств [67]. Введение минеральных наполнителей не приводит к значительному повышению когезионной прочности композиций. Составы, наполненные мелом и каолином, имеют близкий уровень прочности, монотонно увеличивающейся с повышением содержания наполнителей [68].

3) По степени влияния на адгезионные свойства (обеспечивается когезионный характер разрушения) минеральные наполнители можно расположить в следующий ряд: каолин – мел – шунгит.



а



б

Рис. 2.40. Зависимость вязкости от содержания наполнителя для композиций на основе БК с ПЭВД (а) и БК с СЭВА (б) (содержание термопластов 20 мас. ч., температура 180 °С, скорость сдвига 75 с⁻¹)

4) По значениям адгезии герметики с каолином, особенно в случае дюралюминия, существенно (более чем на 40 %) превосходят составы с мелом и находятся на уровне композиций с ТУ П-803. По-видимому, природу высоких значений адгезии составов, содержащих каолин, к стеклу и дюралюминию можно объяснить близостью природы наполнителя и субстрата [67, 68].

5) В композициях на основе неполярных полимеров когезионная прочность и вязкость неотверждаемых композиций возрастают с увеличением содержания и дисперсности карбоната кальция.

6) С повышением полярности полимеров на свойства полимерных композиций определяющее влияние оказывают полярность поверхности наполнителей, дисперсность и их морфология.

2.5. Влияние термопластичных добавок на свойства неотверждаемых герметиков на основе бутилкаучука

Анализ существующей литературы, в том числе патентной и рекламной, показал, что все герметики неотверждаемого типа на основе БК содержат в качестве одного из обязательных компонентов полиолефины (ПО) [52, 53-55]. ПО в герметизирующих композициях на основе эластомеров улучшают физико-механические свойства, увеличивают теплостойкость, химическую стойкость. По усиливающему действию в смесях с бутилкаучуком полиэтилен можно сравнить с ТУ. Иногда часть ТУ в смесях на основе БК может быть заменена полиэтиленом, в результате чего повышается эластичность вулканизатов при сохранении остальных показателей [6]. В связи с этим ожидалось, что введение ПО позволит улучшить прочностные свойства композиций, повысить температурный интервал эксплуатации, а также позволит снизить вязкость композиции при переработке. Известно, что БК хорошо совмещается с неполярными термопластами [23], о чем свидетельствуют близкие значения параметров растворимости (табл. 2.12).

Исходя из упомянутых фактов, а также с учетом того, что введение ПО в состав на основе БК должно быть ограничено ввиду повышенных требований по газонепроницаемости композиций,

изучалась возможность их применения в составе неотверждаемых герметиков в интервале дозировок от 0 до 50 мас.ч.

Таблица 2.12

Параметры растворимости БК и полиолефинов [6]

Компонент	Параметр растворимости, $(\text{кДж/см}^3)^{0,5}$
Бутилкаучук	16,50
ПЭВД	16,39
СЭВА (11507-570)	17,00*
СЭВА (11808-340)	17,17*

* рассчитано по Хойю [48]

Были изучены когезионные свойства композиций с добавками ПЭВД 15803-020 и сополимера этилена с винилацетатом двух марок (11507-570 и 11808-340). Введение СЭВА представляет интерес, поскольку известно, что наряду с типичными свойствами термопластов композиции с СЭВА обладают повышенной адгезией к металлам, что обусловлено содержанием винилацетата [49-51]. Композиции с ПО готовились в одну стадию в резиносмесителе при температуре 125 °С. Когезионная прочность композиций с повышением содержания ПО увеличивается (рис. 2.41). До содержания 30 мас. ч. прочность композиций с различными ПО имеет близкие значения. Введение ПЭВД более 30 мас.ч приводит к большему повышению прочности композиций, чем в случае введения таких же количеств СЭВА, что связано с разницей в когезионной прочности самих полиолефинов.

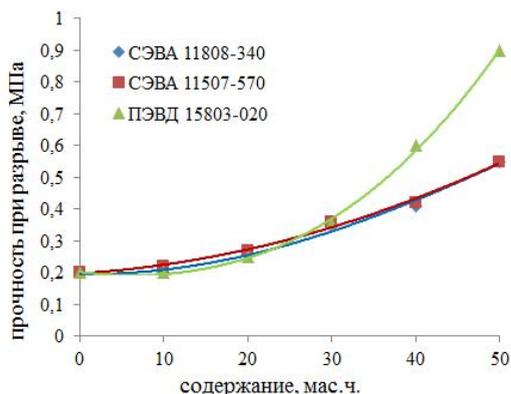
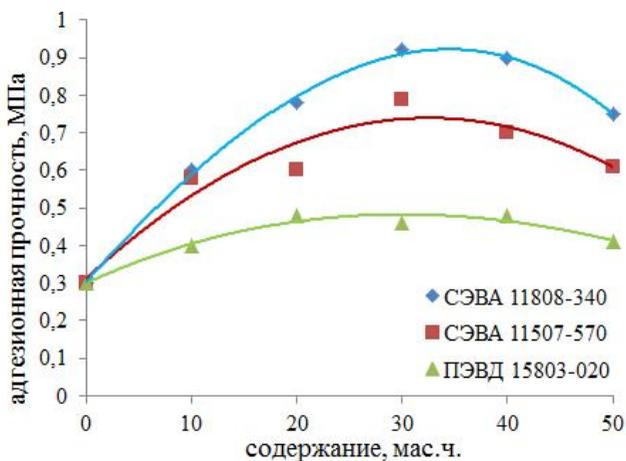


Рис. 2.41. Зависимость когезионной прочности от содержания ПО в композициях на основе бутилкаучука

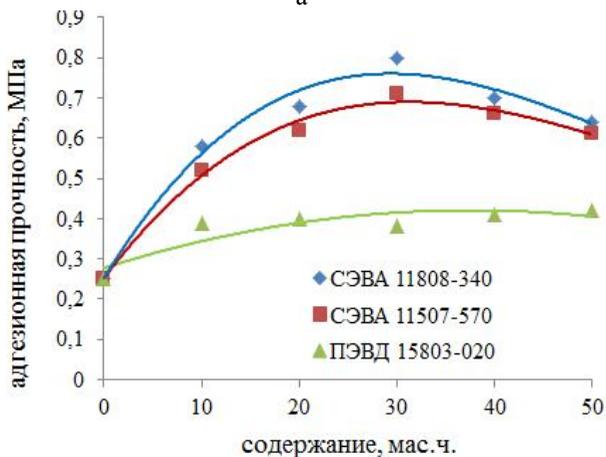
Характер зависимости и уровень прочности смесей от содержания ПЭВД согласуется с данными, представленными в [56]. Когезионная прочность композиций с СЭВА марки 11507 совпадает с прочностью композиции с СЭВА марки 11808.

Надо отметить, что введение СЭВА позволяет существенно увеличить адгезию композиций к дюралюминию и стеклу (рис. 2.42). Зависимость адгезии от содержания СЭВА имеет экстремальный характер, максимальное значение наблюдается при 30 мас.ч. СЭВА. Высокие адгезионные свойства сэвилена обусловлены наличием в нем полярных (карбонильных) групп, повышающих интенсивность физических, а также водородных взаимодействий резиновой смеси с поверхностью субстрата. Композиции с СЭВА 11507 несколько уступают по значениям адгезии композициям с СЭВА 11808, что связано с меньшим содержанием винилацетата. Уменьшение адгезионной прочности при повышении содержания СЭВА в композиции более 30 мас. ч. можно объяснить тем, что с увеличением содержания полиолефина диффузия функциональных групп, взаимодействующих с субстратом, к границе раздела затрудняется. Следует отметить, что когезионный характер разрушения наблюдается только при дозировке СЭВА 10 мас.ч., при дальнейшем увеличении содержания СЭВА он изменяется на адгезионный как для дюрала, так и для стекла.

Известно, что ПО улучшают технологические свойства резиновых смесей. В частности, введение полиэтилена увеличивает скорость шприцевания резиновых смесей и когезионную прочность резин [6]. На рис. 2.42 представлены зависимости эффективной вязкости от скорости сдвига композиций на основе бутылкаучука с добавками ПЭВД и СЭВА по 10 мас.ч. каждой. Добавки ПО снижают эффективную вязкость при температурах переработки и высоких скоростях сдвига [57], и у таких композиций в меньшей степени проявляется аномалия вязкости (угол наклона кривых несколько уменьшается) (рис. 2.43). Композиции с добавками ПЭВД и СЭВА (11808-340) имеют одинаковые значения эффективной вязкости, несмотря на то что ПТР у СЭВА существенно ниже, чем у ПЭВД. Повидимому, этот эффект связан со структурой СЭВА.



а



б

Рис. 2.42. Зависимость адгезионной прочности к дюралюминию (а) и стеклу (б) от содержания ПО в композициях на основе бутилкаучука

Оценивалось влияние на вязкость композиций содержания ПО (0, 10, 30, 50 мас.ч.) (рис. 2.44). Добавки 10 мас.ч. ПО при 120 °С снижают эффективную вязкость, дальнейшее увеличение содержания ПО не приводит к существенному снижению вязкости. Уровень

вязкости от содержания ПО при 80 °С ПО не меняется, что по-видимому связано с тем что их температуры плавления выше 80 °С.

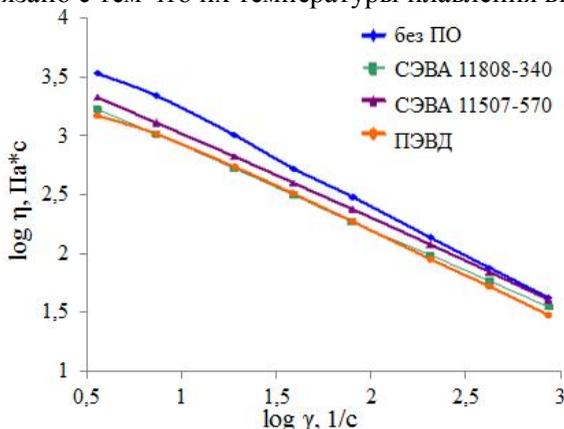


Рис. 2.43. Зависимость вязкости композиций с добавками ПО при 120 °С от скорости сдвига

Была рассчитана эффективная энергия активация E_a для композиций, содержащих различное количество полиолефинов при скоростях сдвига 10^{-1} , 100 и 200 c^{-1} (рис. 2.45).

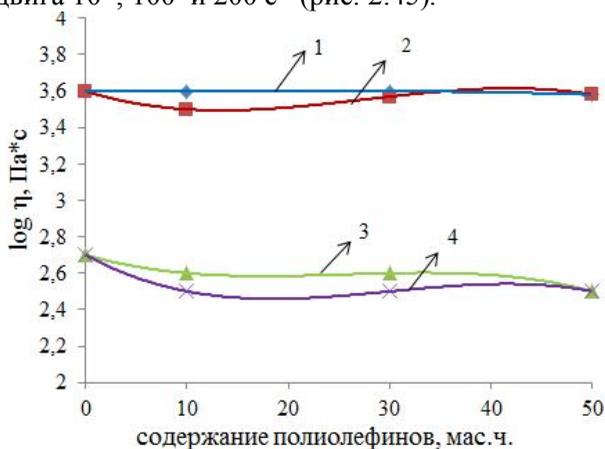


Рис. 2.44. Зависимость вязкости композиций от содержания полиолефинов: с СЭВА (кр. 1), с ПЭВД (кр. 2) при 80 °С и минимальной скорости сдвига (1 c^{-1}); с СЭВА (кр. 3), с ПЭВД (кр. 4) при 120 °С и средних скоростях сдвига (10 c^{-1})

Таким образом, использование СЭВА с высоким содержанием винилацетата (до 10 мас. ч.) позволяет повысить адгезионные и когезионные свойства композиций на основе БК. Следует отметить такой положительный факт, что в условиях эксплуатации (80 °С) вязкость композиций при введении изученных ПО остается на прежнем уровне, а при температурах переработки использование СЭВА и ПЭВД (до 10 мас. ч.) позволяет снизить вязкость композиций.

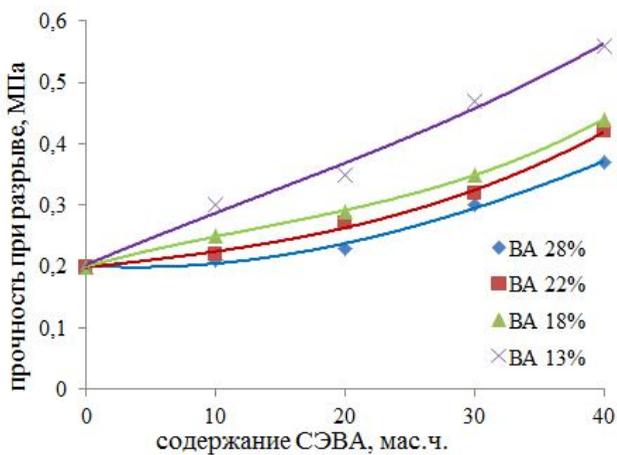
Необходимо отметить, что отсутствуют сведения о влиянии СЭВА с различным содержанием ВА на свойства герметиков неотверждаемого типа. В связи с этим представляло интерес выяснить влияние содержания ВА-групп в СЭВА на адгезионные и когезионные характеристики композиций на основе бутылкаучука, наполненных мелом. Влияние СЭВА на свойства герметиков изучалось на примере композиций, наполненных мелом МТД-2 (100 мас.ч.). Состав и свойства СЭВА представлены в табл. 2.13. Композиции с ПО готовились в одну стадию в резиносмесителе при температурах, превышающих температуры размягчения СЭВА.

Известно, что наряду с повышенной прочностью эластомерные композиции, содержащие СЭВА, обладают повышенной адгезией к металлам, что обусловлено наличием звеньев винилацетата [50, 51, 55].

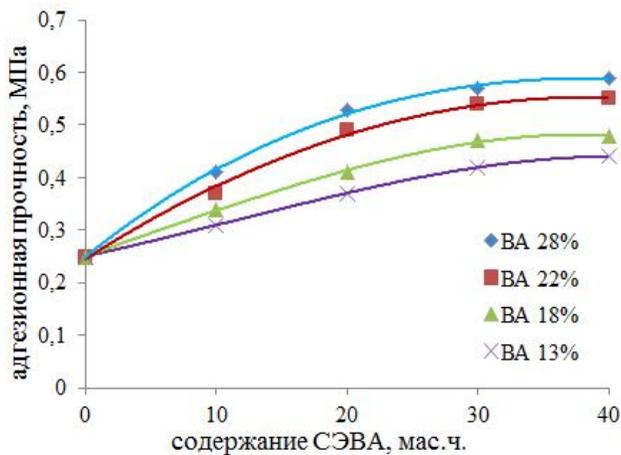
Таблица. 2.13

Характеристики СЭВА

Марка	СЭВА 11306 -075	СЭВА 11507 -070	СЭВА 12306- 020	СЭВА 11808 -340	Orevac 9305	Orevac 9307
Содержание винилацетата, %	13	18	22	28	26	13
Показатель текучести расплава, г/10 мин (190 °С)	5	4,5	1.3	-	14,06 (125 °С)	1,1 (125 °С)
Адгезионная прочн., кН/м	7,8	7,5	5,3	7,2	-	-
Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	4,9	12,5	13	-	6,72	18,88



а



б

Рис. 2.45. Зависимость когезионной прочности (а), адгезионная прочность к дюралюминию (б) композиций на основе бутилкаучука с СЭВА

Когезионная прочность композиций с повышением содержания ПО увеличивается (рис. 2.45). До содержания 5-10 мас.ч. прочность композиций с различными ПО имеет близкие значения. Введение СЭВА с содержанием 22 % ВА приводит к большему повышению прочности композиций, чем введение таких же количеств СЭВА с

содержанием 28 % ВА, что связано с разницей в прочности самих полиолефинов.

Когезионная прочность герметиков повышается с уменьшением содержания ВА в СЭВА. Композиции с СЭВА, содержащие 28 % ВА, несколько превосходят по значениям адгезии композиции с СЭВА, содержащие 13 % ВА. То есть адгезия таких композиций коррелирует с содержанием винилацетата в СЭВА. Следует отметить, что когезионный характер разрушения наблюдается только в композициях с СЭВА, содержащих 28 % ВА – 20-30 мас.ч., при дальнейшем увеличении содержания СЭВА он переходит в адгезионный для дюралюминия. Для других марок СЭВА во всей области дозировок наблюдается адгезионный разрыв.

На рис. 2.46 представлены зависимости эффективной вязкости от скорости сдвига композиций на основе бутилкаучука с добавками различных марок СЭВА по 20 мас. ч.

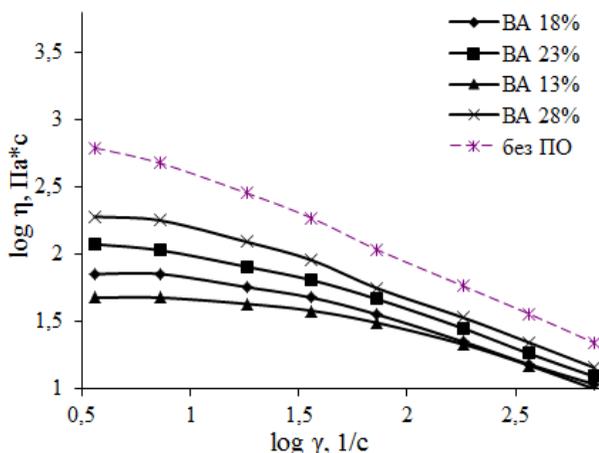
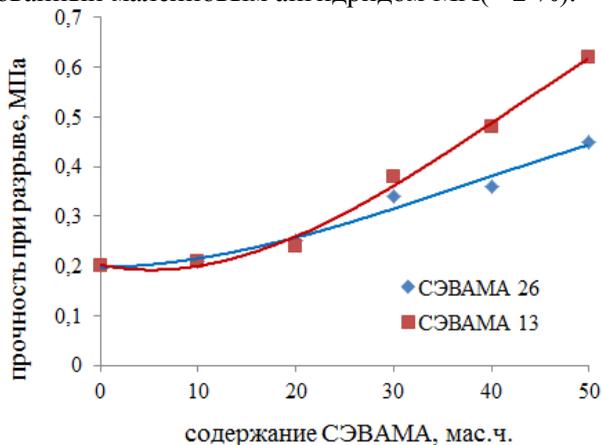


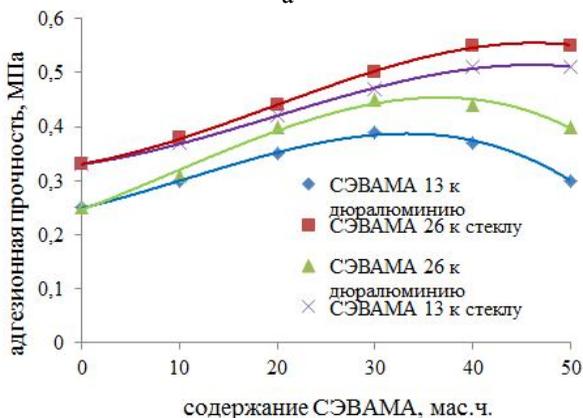
Рис. 2.46. Зависимость вязкости композиций с добавками ПО при 160 °C от скорости сдвига

Введение ПО снижает эффективную вязкость при температурах переработки и высоких скоростях сдвига [59], и у таких композиций в меньшей степени по сравнению с составом без ПО проявляется аномалия вязкости (угол наклона кривых несколько уменьшается).

Представляло интерес исследовать свойства герметизирующих композиций с сополимерами этилена с винилацетатом, содержащих дополнительно иные функциональные группы, в частности ангидридные. В работе использовали сополимер этилена с винилацетатом двух марок – Orevac 9305, Orevac 9307 (доля винилацетата 26 % у СЭВАМА 26, 13 % – у СЭВАМА 13), модифицированный малеиновым ангидридом МА ($\approx 2\%$).



а



б

Рис. 2.47. Влияние содержания СЭВА на когезионную (а) и адгезионную прочность (б) герметизирующих композиций на основе бутилкаучука

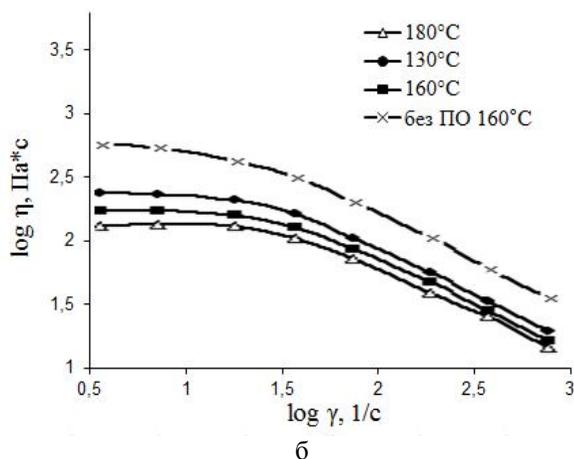
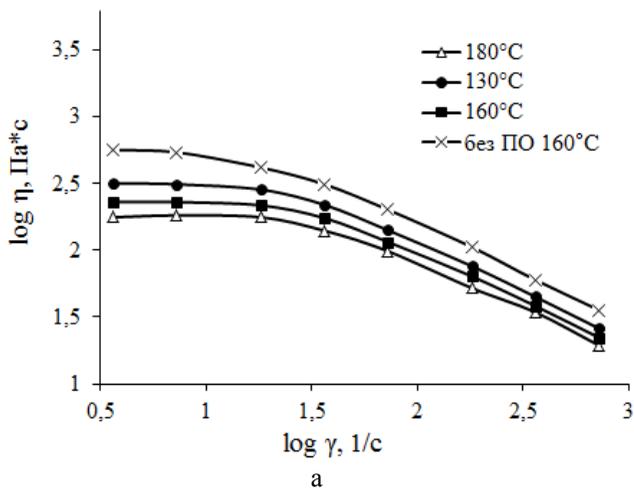


Рис. 2.48. Зависимость вязкости композиций с добавками СЭВА 26 (а), СЭВА 13 (б) при 130-180 °С от скорости сдвига

Когезионная прочность композиций с повышением содержания ПО увеличивается (рис. 2.47а). Прочность композиций с различными ПО имеет близкие значения. При содержании 40 мас. ч. и более герметики с СЭВАМА 13 характеризуются более высокой прочностью по сравнению с СЭВАМА 26, что связано с разницей содержания ВА

в этих ПО. Это объясняется разницей в когезионной прочности самих ПО, которая начинает проявляться при увеличении их содержания в композиции (прочность на разрыв для СЭВА 9305 – 6,72 МПа, для СЭВА 9307 – 18,88 МПа).

Зависимости адгезионной прочности к дюралюминию и стеклу представлены на рис. 2.47б. Анализ данных показал, что при введении 10 мас.ч. СЭВАМА 26, СЭВАМА 13 адгезионный характер разрыва меняется на когезионный. При достижении 40 мас.ч. разрыв снова меняется на адгезионный. В случае СЭВАМА 26 адгезия несколько выше, чем у СЭВАМА 13, что можно связать с увеличением содержания винилацетатных групп в ПО.

Таблица 2.14

Свойства полученных композиций

Показатели	Композиции		
	на основе БК с СЭВА с ВА 28% (20 мас.ч.)	на основе БК с СЭВАМА 26 (30 мас.ч.)	на основе БК без ПО
Адгезионная прочность, МПа к дюралюминию	0,59	0,45	0,25
к стеклу	0,62	0,50	0,34
Характер разрушения	когез.	когез.	адгез.
Когезионная прочность, МПа	0,30	0,31	0,2
Водопоглощение, % (24 ч., при 70 °С)	0,12	0,12	0,12
Пенетрация, мм ⁻¹	36,8	34,2	45,0
Эластичность по отскоку, %	14	12	-

2.6. Оптимизация составов неотверждаемых герметиков на основе бутилкаучука

Учитывая многокомпонентность систем и возможность проявления в них синергизма и антагонизма действия комбинаций компонентов на изучаемые свойства композиций, было решено провести оптимизацию с целью проведения анализа по совместному влиянию и получение оптимального соотношения компонентов композиций с высокими адгезионными и когезионными свойствами композиций. По результатам проведенных исследований были выбраны две базовые композиции: одна – с СЭВА, другая – с

рубраксом, имеющие высокие показатели адгезии герметика к стеклу и дюралюминию и оптимизирован их состав с помощью планирования эксперимента.

Наибольшее влияние на адгезионную и когезионную прочность композиций с рубраксом оказывают адгезионные добавки, наполнители и регуляторы вязкости. Из адгезионных добавок была взята АФФС SP-1045, из наполнителей — ТУ П-803, из регуляторов вязкости – рубракс. Интервал варьирования компонентов был выбран с учетом ранее проведенных исследований: смола SP-1045 – в диапазоне 30-70 мас. ч.; ТУ П-803 – в диапазоне 20-40 мас. ч.; рубракс – в диапазоне 20-40 мас. ч. Графические зависимости адгезионной прочности к дюралюминию и стеклу и когезионной прочности от содержания компонентов представлены в виде трехмерных графиков (рис. 2.49-2.51).

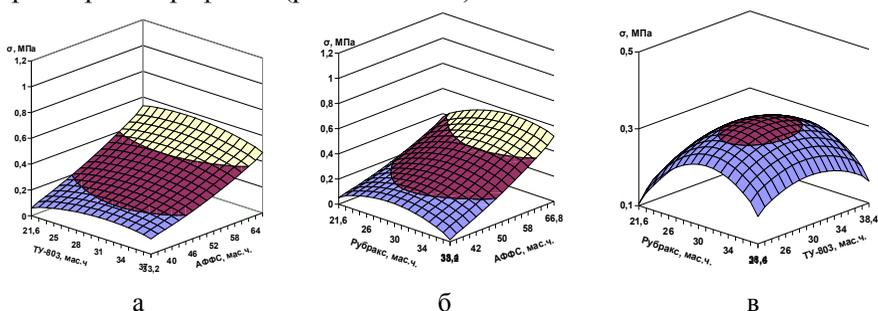


Рис. 2.49. Зависимость когезионной прочности от содержания АФФС и ТУ П-803 (а), рубракса и АФФС (б), рубракса и ТУ П-803 (в). «а» – рубракс 30 мас.ч., «б» – ТУ П-803 30 мас.ч., «в» – АФФС SP-1045 50 мас.ч.

Наиболее существенное влияние в изученном диапазоне содержаний компонентов на когезионную прочность композиции оказывает содержание АФФС (рис. 2.48а, б). Когезионная прочность с увеличением содержания АФФС SP-1045 монотонно увеличивается, причем при больших содержаниях рубракса влияние АФФС на когезионную прочность проявляется сильнее, чем при невысоких содержаниях рубракса. В изученном диапазоне дозировок влияние ТУ П-803 на когезионную прочность минимально. Зависимость когезионной прочности от содержания рубракса и ТУ носит экстремальный характер с максимумами 27 мас. ч. и 31 мас. ч. соответственно, причем он более выражен для рубракса (рис. 2.49 в).

По-видимому, при недостатке по сравнению с оптимальным ТУ (31 мас. ч.) рубракс при содержании до 30 мас. ч., проявляет усиливающие свойства, а при количествах больше 30 мас. ч. – пластифицирующий эффект.

Наибольшее влияние на адгезионную прочность к дюралою и стеклу, как и ожидалось, оказывает АФФС (рис. 2.49, 2.50).

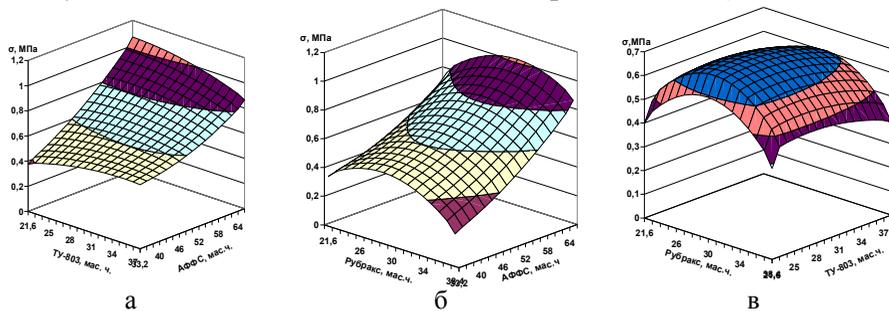


Рис. 2.50. Зависимость адгезионной прочности к дюралюминию от содержания АФФС и ТУ П-803 (а), рубракса и АФФС (б), рубракса и ТУ П-803 (в). «а» – рубракс 30 мас.ч., «б» – ТУ П-803 30 мас.ч., «в» – АФФС SP-1045 50 мас.ч.

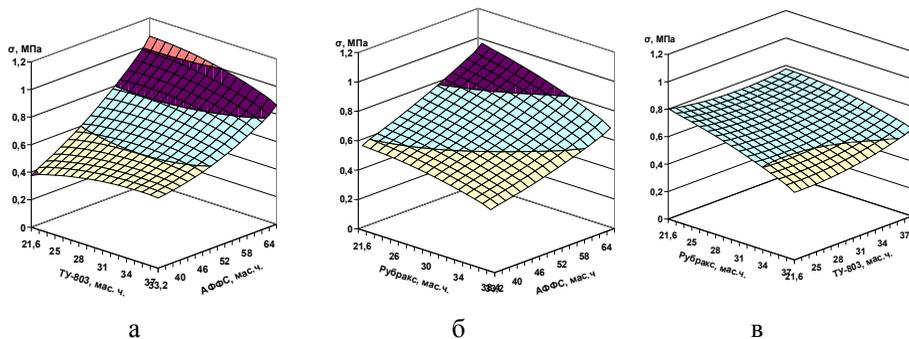


Рис. 2.51. Зависимость адгезионной прочности к стеклу от содержания АФФС и ТУ П-803 (а), рубракса и АФФС (б), рубракса и ТУ П-803 (в). «а» – рубракс 30 мас.ч., «б» – ТУ П-803 30 мас.ч., «в» – АФФС SP-1045 50 мас.ч.

Влияние ТУ и рубракса в указанных интервалах на адгезионные свойства менее значительно. Усиливающее действие смолы проявляется более интенсивно при меньших содержаниях ТУ (рис. 3.39а), что согласуется с результатами по когезионной прочности. Зависимость адгезионной прочности от содержания рубракса носит в

случае дюрала экстремальный характер и коррелирует с влиянием рубракса на когезионную прочность, поскольку практически во всех случаях наблюдается когезионный характер разрушения. Когезионная прочность композиций превышает адгезионную прочность только при высоких содержаниях одновременно всех трех варьируемых компонентов. Наряду с общими закономерностями необходимо отметить, что в случае стекла для пары АФФС–рубракс эффект от использования АФФС заметно ниже, чем в случае дюрала (рис. 2.51).

По результатам проведенного ротатбельного планирования, а также учитывая, что адгезионная прочность, равная 0,4 МПа, является достаточной для таких систем и то, что повышенное содержание таких компонентов, как АФФС и ТУ, приводит к появлению межфазного разрушения в случае, когда субстратом является стекло, была выбрана оптимальная рецептура (табл. 2.15).

Таблица 2.15

Оптимизированный состав с рубраксом

Состав	Содержание, мас.ч.
БК	100
ТУ П-803	30
Рубракс	27
И-8а	10
АФФС SP-1045	40

Экспериментальная оценка свойств оптимизированной композиции подтвердила адекватность полученных уравнений регрессии: адгезионная прочность композиции к дюралу составляет 0,47 МПа, характер отрыва когезионный, к стеклу 0,47 МПа, характер отрыва также когезионный, когезионная прочность 0,18 МПа.

На свойства композиций с СЭВА 11808-340, как было установлено проведенными исследованиями, наиболее существенное влияние оказывают адгезионные добавки, пластификаторы. Из адгезионных добавок была взята смола SP-1045, из пластификаторов – индустриальное масло И-8а.

Интервал варьирования компонентов был выбран с учетом ранее проведенных исследований: смола SP-1045 – в диапазоне 5-70 мас. ч.; СЭВА 11808-340 – в диапазоне 2-17 мас. ч.; И-8а – в диапазоне 2-17 мас. ч. Графические зависимости адгезионной прочности к

дюралюминию и стеклу и когезионной прочности от содержания компонентов представлены в виде трехмерных графиков (рис. 2.52-2.53). Зависимость адгезионной и когезионной прочности в этой системе от содержания компонентов носит сложный характер. С повышением содержания АФФС так же, как и в случаях с рубраксом, увеличивается когезионная прочность (рис. 2.53а, в).

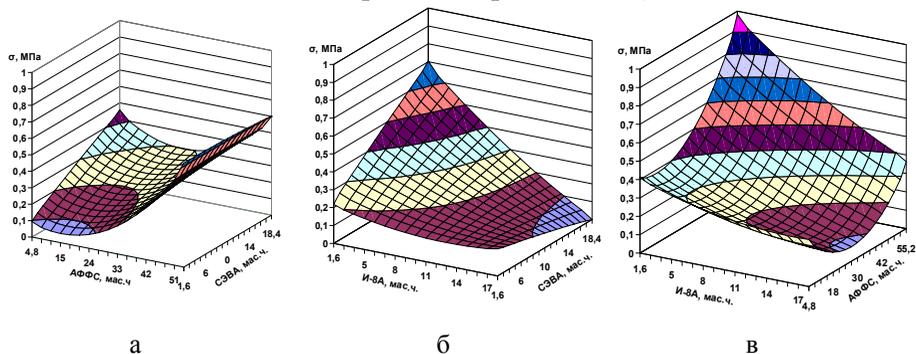


Рис. 2.52. Зависимость когезионной прочности от содержания АФФС и СЭВА (а), И-8А и СЭВА (б), И-8А и АФФС (в). «а» – И-8а 10 мас.ч., «б» – АФФС SP-1045 30 мас.ч., «в» – СЭВА 10 мас.ч.

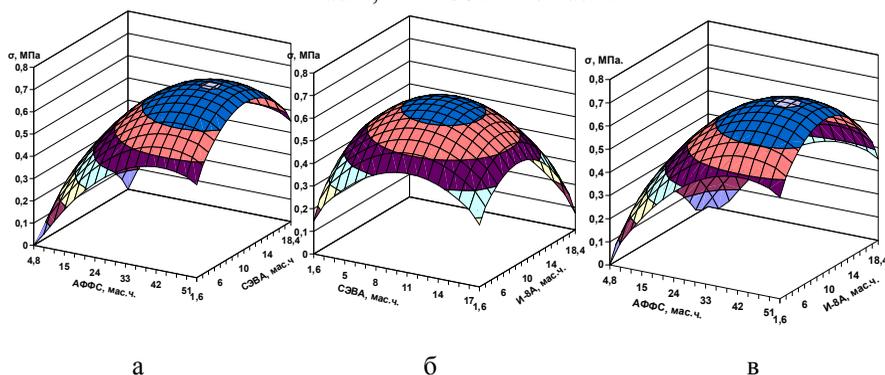


Рис. 2.53. Зависимость адгезионной прочности к дюралюминию от содержания АФФС и СЭВА (а), И-8А и СЭВА (б), АФФС и СЭВА (в). «а» – И-8а 10 мас.ч., «б» – АФФС SP-1045 30 мас.ч., «в» – СЭВА 10 мас.ч.

Отрицательное влияние на прочность композиции оказывает пластификатор. Значительное повышение прочности наблюдается при

минимальном содержании пластификатора с увеличением содержания СЭВА. Наиболее сильное влияние на адгезию к дюралю и стеклу оказывают, как и ожидалось, АФФС и СЭВА (рис. 2.53). Зависимость адгезии к дюралюминию от их содержания носит экстремальный характер. Влияние пластификатора на адгезионные свойства менее заметное, но так же, как и в случае с АФФС и СЭВА, носит экстремальный характер. В результате проведенной оптимизации была определена рецептура смеси (табл. 2.16)

Таблица 2.16

Оптимизированный состав композиции с СЭВА

Состав	Содержание, мас.ч.
БК	100
ТУ П-803	30
Масло И-8А	10
АФФС	44
СЭВА	10

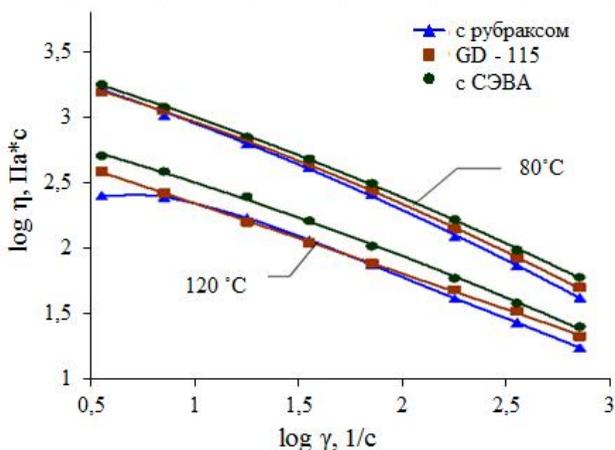


Рис. 2.54. Зависимость эффективной вязкости оптимизированных композиций от скорости сдвига при 80 и 120 °C

Экспериментальная оценка свойств оптимизированной композиции подтвердила адекватность полученных уравнений регрессии: адгезионная прочность композиции к дюралю составляет 0,73 МПа, характер разрушения когезионный, адгезионная прочность

композиции к стеклу 0,6 МПа, характер разрушения также когезионный, когезионная прочность – 0,24 МПа.

Проведенные реологические исследования позволили установить близость вязкостных свойств GD-115 и композиций с рубраксом и с СЭВА (рис. 2.54) [60]. На основании чего можно утверждать, что переработка разработанных композиций на бутиловом экструдере в условиях производства не вызовет затруднений.

Литература:

1. Кинлок, Э. Адгезия и адгезивы: наука и технология: пер. с англ. // Э. Кинлок – М.: Мир, 1991. – 484 с.
2. Смылова, Р. А. Справочное пособие по герметизирующим материалам на основе каучуков / Р.А. Смылова, С.В. Котлярова. – М.: Химия, 1976.– 87 с.
3. Донцов, А. А. Каучук-олигомерные композиции в производстве резиновых изделий / А.А. Донцов, А.А. Канаузова, Т.В. Литвинова.– М.: Химия, 1986. – 216 с.
4. Влияние состава на свойства композиций на основе бутилкаучука / Р.Ю. Галимзянова [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. – 2007. – № 2. – С. 52-57.
5. Исследование влияния состава на свойства резиновых смесей на основе бутилкаучука / Р.Ю. Галимзянова [и др.] // Тезисы докладов IV Всероссийской Каргинской конференции «Наука о полимерах 21 века». – М., 2007. –Т. 2. – С. 122.
6. Шварц А.Г. Совмещение каучуков с пластиками и синтетическими смолами./ А.Г. Шварц, Б.Н. Динзбург – М.: Химия, 1976. – 227 с.
7. Тугорский И.А. Химическая модификация эластомеров / И.А. Тугорский, И.А. Потапова, Е.Э. Шварц. – М.: Химия. 1993. – 304 с.
8. Ван Кревелен Д.В. Свойства и химическое строение полимеров. / Д.В. Ван Кревелен, пер. с англ., под ред А.Я. Малкина. – М.: Химия, 1976.– 416 с.
9. Виноградов, Г.В. Реология полимеров / Г.В. Виноградов, А.Я. Малкин. – М.: Химия, 1977. – 440 с.
10. Шрамм, Г. Основы практической реологии и реометрии / Пер. с англ. И.А. Лавыгина; под. ред. В.Г Куличихина. – М.: КолосС, 2003. – 312 с.

11. Галимзянова, Р.Ю. Неотверждаемые герметизирующие композиции на основе бутилкаучука: дис. ... канд. тех.наук. Казань. КГТУ. – 2008. – 153 с.

12. Перова, М.С. Возможности использования алкилфенол-формальдегидных смол в неотверждаемых герметиках на основе бутилкаучука / М.С. Перова, Ю.Н. Хакимуллин // Вестник Казанского государственного технологического университета. – 2010. №11 – с. 142-147.

13. Перова, М. С. Влияние адгезионных добавок на композиции на основе бутилкаучука / М.С. Перова, Ю.Н. Хакимуллин // Материалы IV Всероссийской научная конференция (с международным участием) «физикохимия процессов переработки полимеров». – Иваново. – 2009. – С. 89.

14. Барштейн, Р.С. Пластификаторы для полимеров / Р.С. Барштейн, В.И. Кириллович, Ю.Е. Носовский. – М.: Химия, 1982. – 200 с.

15. Донцов, А.А. Каучук-олигомерные композиции в производстве резиновых изделий / А.А. Донцов, А.А. Канаузова, Т.В. Литвинова. – М.: Химия, 1986. – 216 с.

16. Перова М.С. Модифицированные герметики на основе бутилкаучука неотверждаемого и отверждаемого типа: дис. ... канд.тех.наук. / М.С. Перова. – Казань. КНИТУ. – 2011.–169 с.

17. Литвинова, Т.В. Пластификаторы для резинового производства / Т.В. Литвинова.– М.: ЦНИИТЭнефтехим. – 1971. – 84 с.

18. Азарова Ю.В. Влияние типа нефтяного масла на свойства протекторных резин с высоким содержанием осажденного кремнекислотного наполнителя / Ю.В. Азарова, Р.А. Коссо, Н.Я. Васильевых // Каучук и резина. – 2004. – №5 – С. 8-11.

19. Сеничев В.Ю. О пластификации бутадиен-нитрильных каучуков / В.Ю. Сеничев // Каучук и резина. – 2004. – №1 – С. 29-32.

20. Schuster R.H., Geisler H., Scholar G. Связь структура – свойства в смесях с полимеров диенов с неполярными пластификаторами. Влияние молекулярной структуры углеводородов на эффект пластификации / R.H. Schuster, H. Geisler, G. Scholar. // пер. с нем.. Производство и использование эластомеров. – 1996. – № 6. – С. 25-30.

21. Бодан, А.Н. Асфальтено-смолистые вещества – ингредиенты резиновых смесей / А.Н. Бодан, Б.Л. Костюк // Тем. обзор.– М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1987. – 87 с.

22. Влияние технологических добавок на реологические свойства композиций на основе бутилкаучука / Р.Ю. Галимзянова [и др.] // Каучук и резина. – 2008. – № 2 – С. 20-22.

23. Патент 4900770 МКИ С09J 153/02 (20060101) С09J 123/00 (20060101) С09J 123/22 (20060101) С09J 153/00 (20060101). Термопластичные герметики для уплотнения ламп/ AICA Kogyo Co, ООО (Айти, Япония) Подан: 19.06.1988 Опубликовано: 13.02.1990

24. Кислотно-основные взаимодействия и адгезионная способность в системе эпоксидное покрытие – металл / В.Я. Кустовский [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2006. – Т.79. – Вып.6. – С. 940-943.

25. Влияние рубракса на вязкостные, адгезионные, когезионные свойства композиций на основе бутилкаучука / Р.Ю. Галимзянова [и др.] // Материалы III Международной научно-технической конференции. – Ярославль, 2008. – С. 67-69.

26. Изменения в химическом строении полиэтиленовых покрытий, сформированных в присутствии первичного ароматического амина / О.В.Стойнов [и др.] //Журнал прикладной химии. – 1998. – №11. – С. 1871-1874.

27. Кислотно-основные взаимодействия и прочность адгезионного соединения в системе полиэтилен-бутилкаучуковый адгезив / И.А. Старостина [и др.] // Вестник КГТУ. – 2005. – № 2 часть 2. – С. 122-125.

28. Berger, E.J. A method of determining the surface acidity of polymeric and metallic materials and its application to lap shear adhesion / E.J. Berger // J. Adhes. Sci. and Technol.// E.J. Berger – 1990. – Vol. 4. - №5. – P. 373-391

29. Старостина И.А. Развитие методов оценки поверхностных кислотно-основных свойств полимерных материалов / И.А.Старостина, О.В.Стойнов // Вестник Казанского государственного технологического университета. – 2010. – №4. – С. 58-68.

30. Каннунникова, О.М. Методы анализа тонких силикатных пленок / О.М. Каннунникова // Электронный научный журнал «Исследовано в России». Режим доступа: <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2006/225.pdf>.

31. Думский, Ю.В. Нефтеполимерные смолы. М.: Химия. – 1988. – 167 с.
32. Старостина, И.А. Кислотно-основные взаимодействия и адгезия в металл-полимерных системах: монография / И.А. Старостина, О.В. Стоянов // Федер. агенство по образованию, Казан. гос. технол. ун-т. – Казань: КГТУ, 2010. – 200 с.
33. Браут, Р. Фазовые переходы. пер. с англ. М.: Мир, – 1967. – 288 с.
34. Перова, М.С. Влияние технологических добавок на свойства неотверждаемых композиций на основе бутилкаучука / М.С. Перова, [и др.] // Вестник Казанского государственного технологического университета. – 2011. – №7 – С. 128-132.
35. Смылова, Р.А. Герметики невысыхающего типа / Р.А. Смылова. – М.: ЦНИИТЭнефтехим. – 1976. – 49 с.
36. Киселев, В.Я. Исследования влияния взаимодействия между каучуком и наполнителем на адгезионные характеристики эластомерных композиций / В.Я. Киселев, В.Г. Внукова // Каучук и резина. – 1996. – №3 – С. 25-28.
37. Липатов, Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров / Ю.С. Липатов. – М.: Химия, 1977. – 304 с.
38. Коссо, Р.А. Шунгит как минеральный наполнитель для шинных резин / Р.А. Коссо, О.Н. Толстова, Л.А. Шуманов // Каучук и резина. – 2004. – №5 – С. 12-15.
39. О направления применения шунгита в производстве резинотехнических изделий / Проичева А.Г. [и др.] // Каучук и резина. – 2007. – № 2. – С. 22-24.
40. Корчагин, В.И. Реологическое исследование бутадиен-стирольных каучуков наполненных углерод содержащими отходами / В.И. Корчагин, Е.В. Складнев // Каучук и резина. – 2006. – №2. – С. 11-14.
41. Галимзянова, Р.Ю. Влияние карбоната кальция на свойства неотверждаемых герметиков на основе бутилкаучука и термопластов / М.С. Перова, Ю.Н. Хакимуллин // Журнал прикладной химии. – Т. 86. № 8. – С. 1313.
42. Кац, Г.С. Наполнители для полимерных композиционных материалов / Г.С. Кац, Д.В. Милевски // Справочное пособие: пер. с англ. – М.: Химия, 1981. – 736 с.
43. Мамбиш, С.Е. Карбонаты кальция в полиолефинах / С.Е. Мамбиш // Пластические массы. – № 5. – 2008. – С. 3-6.

44. Edward M. Petrie. Polyisobutylene as a Base Polymer and Modifier for Adhesives and Sealants. Режим доступа: www.specialchem4adhesives.com.

45. Функциональные наполнители для пластмасс. / под ред. М. Ксантоса. Пер. с англ. Под ред Кулезнева В.Н. – СПб.: Научные основы и технологии, 2010. – 462 с.

46. [While J., Crowder J.W.// Appl. Polym.Sci. 1974. V. 18. №4. P. 1013.

47. Hopper.J.R.// Rubb. Chem. Techol. – 1967. – V. 400. – P. 463.

48. Berger E.J. A method of determining the surface acidity of polymeric and metallic materials and its application to lap shear adhesion // J. Adhes. Sci. and Technol. – 1990. – V.4. – №5. – P.373-391..

49. Петрова, А.П. Клеящие материалы: справочник / Под. ред. С.В. Резниченко. М.: ЗАО «Редакция журнала «Каучук и резина». – 2002. – 196 с.

50. Шилдз, Дж. Клеящие материалы: справочник / Пер. с англ. Ю.А. Гарашенко [и др.]. – М.: Машиностроение, 1980. – 360 с.

51. Чалых, А.Е. Адгезионные свойства сополимеров этилена и винилацетата / А.Е. Чалых [и др.] // Клеи. Герметики. Технологии. – 2008. – №7 – С. 2-9.

52. HOT MELTS. Adhesives & Sealants Industry. – 1999. – Т. 6. – № 1. – С. 34-39.

53. United States Patent 6,187,850. МКИ 09/267,992. Sealant composition. Kawamura M. Mabuchi A., Wakabayashi K., Mori E., Miura Y. МКИ / Toyoda Gosei Co., Ltd. / Filed: July 8, 1999, Kawamura M, et al. February 13, 2001. 53-2.

54. Пат. РФ RU2142490. Герметизирующе-клеящая композиция и способ ее получения / А.А. Смирных, Ю.Ф. Шутилин, Ю.В. Красовицкий. МКИ заявитель и патентообладатель Воронеж. гос. технолог. академия. опубл. 1999.07.02. 54-2.

55. Петрова, А.П. Клеящие материалы: справочник / Под. ред. С.В. Резниченко. М.: ЗАО «Редакция журнала «Каучук и резина», 2002. – 196 с.

56. Влияние полиэтилена на свойства сырых резиновых смесей на основе бутилкаучука / Марков В.В. [и др.] // Каучук и резина. – 2006. – №6. – 15-17 с

57. Влияние состава на реологические характеристики композиций на основе бутилкаучука./ Е.А. Кузнецова // Тезисы

докладов XIV Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем». – Москва–Йошкар–Ола–Уфа–Казань. 2007. – С.126.

58. Влияние технологических добавок на реологические свойства композиций на основе бутилкаучука / Р.Ю. Галимзянова [и др.] // Каучук и резина. – 2008. – № – С 42-44.

59. Влияние состава на реологические характеристики композиций на основе бутилкаучука / Е.А. Кузнецова [и др.] // «Структура и динамика молекулярных систем»: материалы XIV Всероссийской конференции. – Москва–Йошкар–Ола–Уфа–Казань, 2007. – С. 126-127.

60. Невысыхающие герметики для герметизации стеклопакетов / Р.Ю. Галимзянова [и др.] // «Научные исследования, наносистемы и ресурсосберегающие технологии в стройиндустрии»: труды международной научно-практической конференции. – Белгород, 2007. – С. 62.

Глава 3

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ БУТИЛКАУЧУКА НА СВОЙСТВА НЕОТВЕРЖДАЕМЫХ ГЕРМЕТИКОВ НА ЕГО ОСНОВЕ

Для изготовления герметиков невысыхающего типа могут применяться как БК, так и ПИБ с различной молекулярной массой. Например, известно, что для герметизации первого контура стеклопакета используется ПИБ с ММ 20000 [1]. В зависимости от молекулярной массы получают герметики с различными технологическими и техническими свойствами. Использование более низкомолекулярных полимеров позволяет облегчить процесс смешения исходных компонентов, а также уменьшить дозировку пластификаторов, что улучшает эксплуатационные свойства, так как пластификаторы, введенные в большом количестве, мигрируют в контактирующую с герметиком поверхность субстрата [2]. Представлялось интересным изучить возможности регулируемой деструкции БК и оценить влияние ММ БК на весь комплекс свойств.

Известны два способа регулируемой деструкции БК:

1. Эффективно протекает радиационная деструкция высокомолекулярных ПИБ и БК с помощью γ -излучения или ускоренных электронов [3-6]. Хорошо изучены закономерности такой деструкции, и показана возможность получения полностью растворимых деструктантов с широким интервалом ММ (от 300 до 2 тысяч) не только из линейных ПИБ и БК, но из резин на основе БК;

2. Деструкция ПИБ и БК возможна в присутствии органических пероксидов. В обоих случаях механизм деструкции один и тот же и хорошо изучен [7].

В работе оценивалась возможность регулирования ММ БК обоими способами.

3.1. Деструкция бутилкаучука органическими пероксидами. Герметики на основе деструктированного бутилкаучука

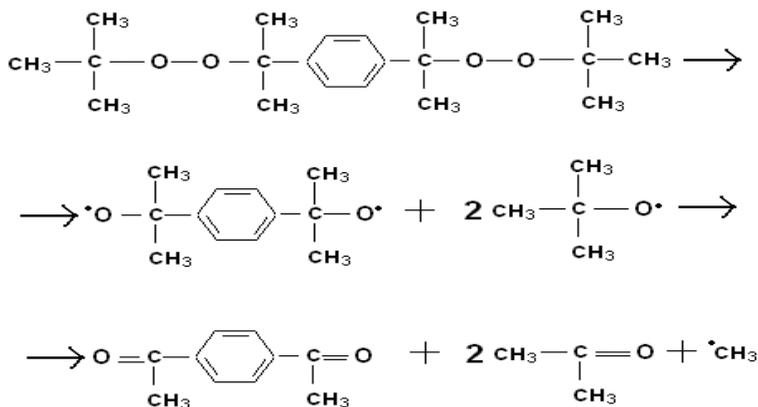
Несмотря на то что механизм деструкции органическими пероксидами известен [7], однако возникает необходимость исследования технологических особенностей деструкции БК в

зависимости от типа пероксида и используемого оборудования. В связи с этим изучались условия направленного регулирования ММ бутилкаучука органическими пероксидами и возможность применения такого деструктированного бутилкаучука в композициях неотверждаемого типа.

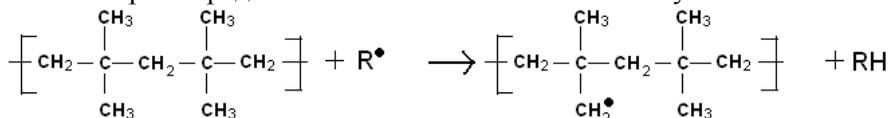
Деструкция органическими пероксидами может быть легко реализована в производстве на обычном смесительном оборудовании – в резиносмесителях. Необходимо было установить влияние таких факторов, как содержание пероксида, время и температура процесса деструкции, на процессы деструкции БК и основные свойства невысыхающих композиций с его использованием. Приготовление композиций для проведения испытаний проводилось в две стадии. На первой стадии осуществляли деструкцию бутилкаучука пероксимоном (α -третбутилпероксиизопропилбензол) (ГОСТ 14888-62). Средневязкостную молекулярную массу деструктированного БК рассчитывали по характеристической вязкости, определенной на вискозиметре Убеллоде. Варьировалось содержание пероксимона, время и температура процесса.

Известно, что деструкция происходит под действием свободных радикалов, образующихся при распаде пероксимона при нагревании его в смеси с каучуком [7]. Рассмотрим возможный механизм, по которому происходит реакция деструкции БК:

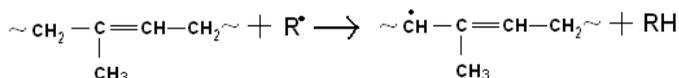
1. Пероксимон распадается с образованием свободных радикалов по следующей схеме:



2. Перенос радикального состояния на полиизобутилен:

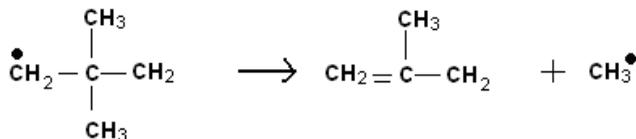
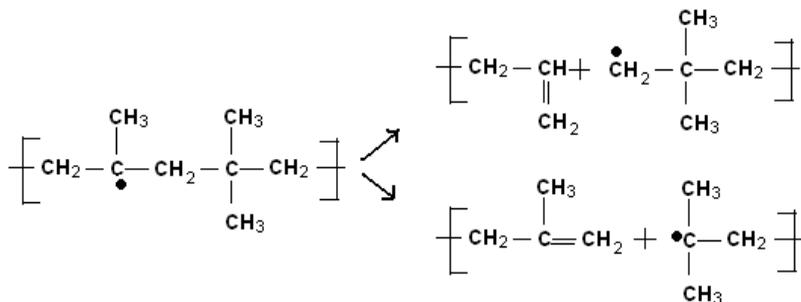
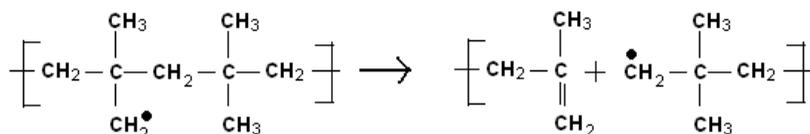


Также возможно взаимодействие свободных радикалов с наиболее активными α-метиленовыми водородными атомами изопреновых звеньев:



Далее образовавшиеся макрорадикалы могут вступать в реакции со свободными радикалами, а также между собой, сшивая цепи полимеров, однако количество сшивающихся молекул незначительно по сравнению с разрушающим.

3. Расщепление полиизобутиленовых радикалов:



С целью оптимизации условий процесса деструкции изучалось влияние температуры и продолжительности смешения на когезионные и адгезионные свойства композиций на основе БК. На рис. 3.1 представлена зависимость когезионной и адгезионной прочности композиций от продолжительности смешения при температуре 170 °С. Видно, что наиболее существенное снижение когезионной прочности происходит уже за 50 с, а после смешения в течение более 6 мин прочность не изменяется. При оценке адгезии наблюдаем появление когезионного характера разрушения соединений после смешения в течение 50 с. С увеличением продолжительности смешения прочность адгезионного соединения несколько снижается, поскольку уменьшается их когезионная прочность.

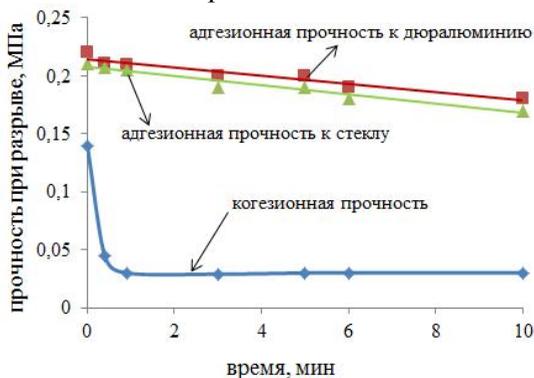


Рис 3.1. Влияние времени деструкции на свойства композиций на основе БК (при температуре 170 °С)

По изменению крутящего момента в зависимости от времени смешения видно, что наиболее интенсивно процесс деструкции протекает в течение 3 мин (рис. 3.2). После смешения в течение 6 мин деструкции практически не происходит (крутящий момент не изменяется). Таким образом, смешения в течение 6 мин достаточно для полного разложения пероксимона. Полное разложение пероксимона необходимо, для того чтобы в дальнейшем он не повлиял на свойства уже готовых композиций.

Влияние температуры смешения от 140 до 180 °С на когезионную и адгезионную прочность композиций представлено на

рис. 3.3. Когезионная прочность снижается с увеличением температуры до 170 °С, что свидетельствует о том, что смешения в течение 6 мин недостаточно для полного разложения пероксимона в диапазоне температур ниже 170 °С.

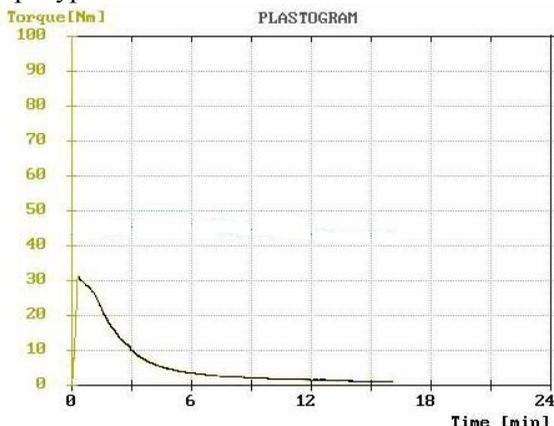


Рис. 3.2. Зависимость крутящего момента от времени процесса деструкции при содержании пероксимона 0,8 мас.ч. и температуре 170 °С

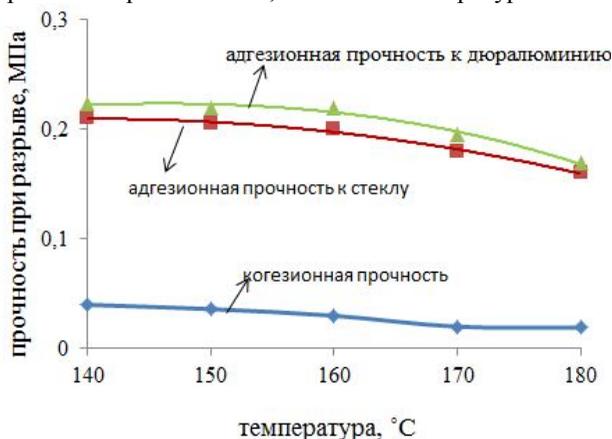


Рис. 3.3. Влияние температуры на свойства композиций состава при содержании пероксимона 0,8 мас. ч. и времени смешения 6 мин

Таким образом, на основании проведенных исследований показано, что для полного разложения пероксимона при температуре 170 °С достаточно смешения в течение 6 мин. Когезионная прочность

композиции наиболее заметно падает при содержании пероксидона 0,1 мас.ч. (рис. 3.4.) Дальнейшее увеличение содержания пероксида незначительно влияет на когезионную прочность. У композиций на основе БК, деструктированного 0,1 мас. ч. пероксидона даже без применения адгезионных добавок, появляется когезионный характер разрушения. Надо отметить, что повышение прочность адгезионного соединения в этом случае в основном происходит из-за снижения ММ полимера, но свой вклад могут также вносить дополнительно появившиеся двойные связи. Снижение прочности адгезионного соединения с увеличением содержания деструктирующего агента более 0,1 мас. ч. происходит, по-видимому, за счет дальнейшего уменьшения ММ БК и, как следствие, снижения когезионной прочности композиций.

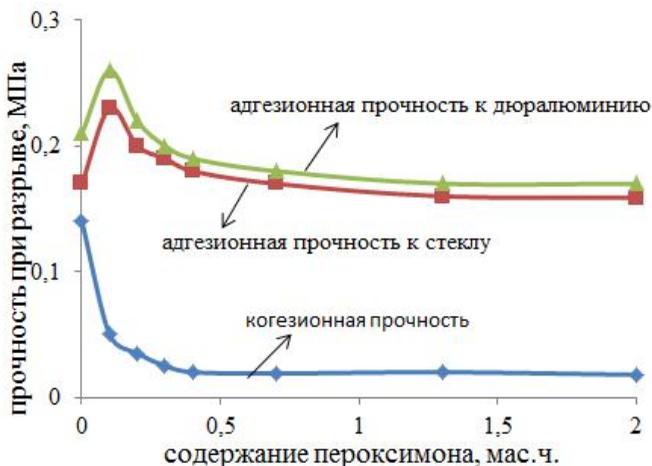


Рис. 3.4. Влияние содержания органического пероксидона на свойства композиций на основе БК. Характер разрушения: — когезионное разрушение; ---- адгезионное разрушение

Была определена средневязкостная ММ БК после деструкции в зависимости от содержания пероксида (рис. 3.5). Установлено, что при оптимальных условиях содержание пероксидона 0,1 мас. ч. достаточно для уменьшения ММ на порядок. При увеличении содержания пероксида до 0,4 мас.ч бутилкаучука ММ уменьшается до 14200 г/моль, а дальнейшее увеличение содержания пероксидона не сказывается на изменении ММ.

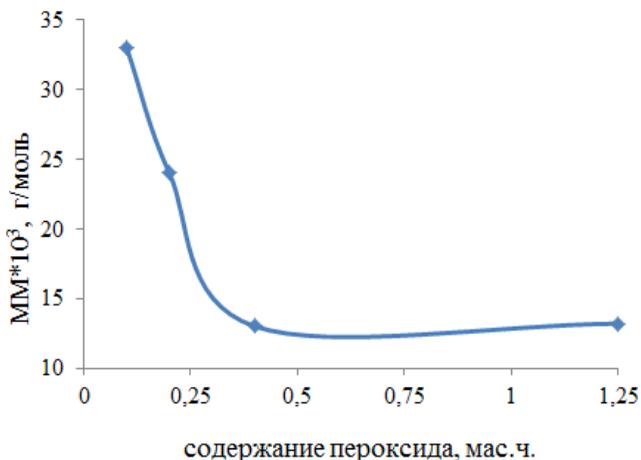


Рис. 3.5. Молекулярная масса д-БК в зависимости от содержания пероксида. ММ исходного БК равна 344000 г/моль

Для подтверждения механизма деструкции были сняты ИК-спектры деструктированного бутилкаучука. Предполагалось «увидеть» характеристические спектры концевых винилиденовых групп. Однако полосы колебаний винилиденовых групп перекрываются полосами колебаний продуктов разложения пероксида и полосами самого БК [8].

Наиболее чувствительны к молекулярным характеристикам реологические свойства полимеров, которые имеют важное значение при выборе не только оптимальных режимов переработки, но и условий эксплуатации неотвержденных эластомерных материалов. Изменение молекулярной массы БК в пределах от 300 до 10-15 тысяч приводит к существенному изменению вязкости композиций на его основе. Реологические испытания неотверждаемых композиций проводили на капиллярном вискозиметре МРТ фирмы Monsanto при температурах 80, 100, 120 °С в диапазоне скоростей сдвига 3.59-728 с⁻¹ (диаметр капилляра 1,5 мм, длина 30,12 мм.).

Как видно из рис. 3.6, ММ БК оказывает существенное влияние на эффективную вязкость композиций во всем изученном диапазоне скоростей сдвига. Интенсивность изменения эффективной вязкости от

скорости сдвига с уменьшением ММ ослабевает. Чем выше молекулярная масса БК, тем сильнее в нём развито структурообразование и тем при более низких скоростях и напряжениях сдвига совершается переход к неньютоновскому течению.

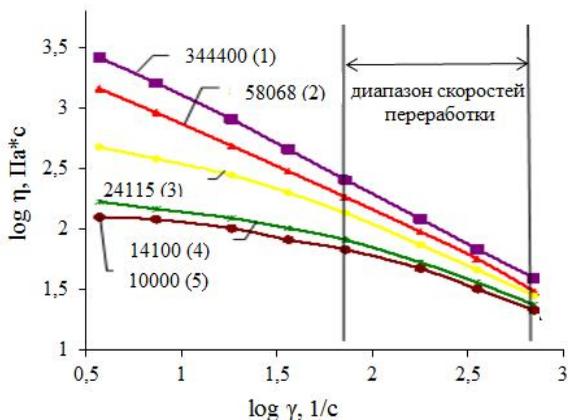
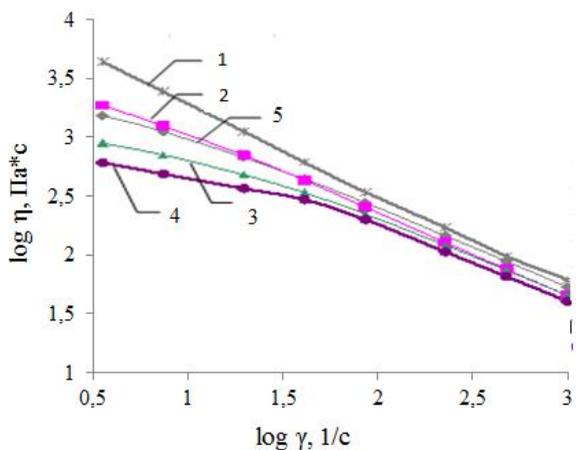


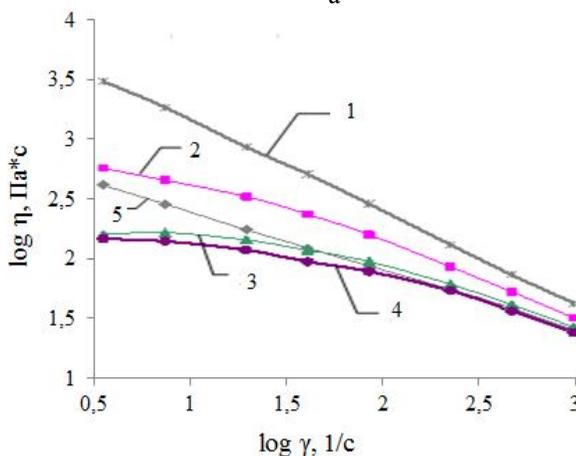
Рис. 3.6. Вязкость композиций на основе бутылкаучука с различной молекулярной массой при температуре 120 °С: 1 – композиция на основе БК-1675Н, 2-4 – композиция на основе деструктурированного БК; 5 – композиция на основе ПИБ-10

Проводились реологические исследования композиций на основе д-БК с ММ (определенной вискозиметрическим методом), равной 14000 и 24000 г/моль. Для сравнения приведены вязкостные характеристики композиции на основе ПИБ с ММ, равной 10000 г/моль, и герметика GD-115 (рис. 3.7). Оценка реологических характеристик показала, что зависимости вязкости от скорости сдвига для композиции на основе БК с ММ = 14000 г/моль и ПИБ-10 имеют близкие значения. При 120 °С для них наблюдаются области ньютоновского течения. При увеличении ММ на 10000 г/моль значения эффективной вязкости композиций существенно повышаются. При 80 °С у композиции на основе д-БК с ММ, равной 24000 г/моль (кр. 2), вязкость при низких скоростях сдвига несколько выше, чем у GD-115 (кр. 5) [3]. Это достаточно благоприятно, поскольку при верхних температурах эксплуатации (80 °С) более вязкая композиция будет лучше сохранять стабильность формы. В

условиях переработки (при температуре 120 °С, скорости сдвига 100-700 с⁻¹ (log 2–log 2.9)) вязкость композиции на основе д-БК с ММ=24000 г/моль несколько выше вязкости композиции GD-115.



а



б

Рис. 3.7. Зависимость вязкости от скорости сдвига для композиции на основе БК (кр. 1), на основе д-БК с ММ=24000 г/моль (кр. 2), на основе д-БК с ММ=14000 г/моль (кр. 3), на основе ПИБ-10 (кр. 4), GD-115 (кр. 5): при температуре 80°C (а); при температуре 120°C (б)

На рис.3.8 представлена зависимость вязкости композиции от ММ БК при разных скоростях сдвига. У кривых зависимости вязкости композиции от ММ БК в диапазоне низких и средних скоростей сдвига наблюдается «перелом», по-видимому соответствующий значению критической ММ.

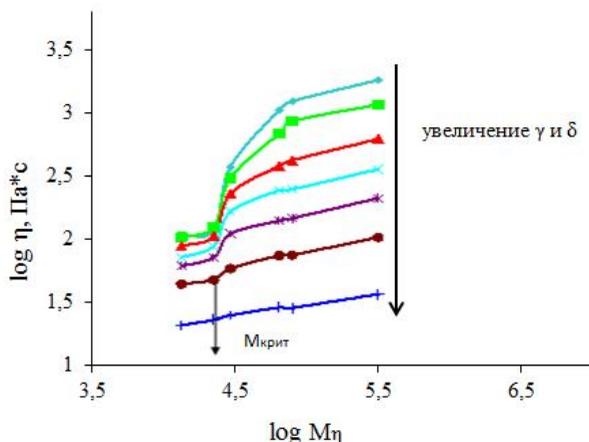


Рис. 3.8. Изменение характера зависимости вязкости композиций на основе деструктурированного БК от средневязкостной молекулярной массы с увеличением скорости и напряжении сдвига при температуре 120 °С

Достижение критической ММ принято связывать с появлением в полимере пространственной сетки узлов зацеплений макромолекул, которые характеризуются слабыми межмолекулярными взаимодействиями и соответственно низким потенциальным барьером [9]. Надо отметить, что для деструктурированного БК ММ соответствует 17000 г/моль, что согласуется с литературными данными для полиизобутилена [10].

Уменьшение ММ приводит к существенному снижению вязкости герметиков и увеличению области ньютоновского характера течения. Установлено, что для композиций на основе деструктурированного БК существует линейная корреляция между наибольшей ньютоновской вязкостью и средневязкостной молекулярной массой [12, 13].

Хорошо известно что существенным недостатком герметиков на основе БК является ползучесть при нагревании выше $+70\text{ }^{\circ}\text{C}$ и медленная хладотекучесть при комнатных условиях, выражающаяся в появлении необратимых деформаций под воздействием небольшой нагрузки [2]. Вместе с этим герметизирующие композиции должны обладать способностью сохранять стабильность формы в температурном интервале эксплуатации (от -40 до $+80\text{ }^{\circ}\text{C}$) в отсутствие или при наличии минимальной деформации.

Один из реологических параметров, на основании которого можно прогнозировать стабильность композиции при хранении и эксплуатации, – это наибольшая ньютоновская вязкость η_0 . Наибольшая ньютоновская вязкость, или вязкость неразрушенной структуры, отвечает такой совокупности состояний полимерной системы, при которой на основании одних измерений вязкости нельзя обнаружить изменений структуры под влиянием деформирования. То есть можно сказать, что принудительная перестройка структуры в полимерной системе под действием сдвига совершается медленнее, чем под действием теплового движения [11]. Влияние ММ деструктированного БК на наибольшую ньютоновскую вязкость композиций при температуре, соответствующей верхнему температурному пределу эксплуатации ($+80\text{ }^{\circ}\text{C}$), представлено на рис. 3.9. С увеличением молекулярной массы η_0 закономерно увеличивается и соответственно повышается стабильность в условиях, моделирующих условия эксплуатации, и уменьшается хладотекучесть герметиков на основе деструктантов БК. Уменьшение хладотекучести было подтверждено данными, представленными в табл. 3.1. Как следует из представленных данных, высокой стойкостью к хладотекучести обладают герметики недеструктированного каучука, по этому показателю к ним близки герметики на основе БК с ММ = 20 000 г/моль, повышенной текучести подвержены герметики на основе БК с ММ = 10 000 г/моль.

Полученные данные подтверждают выводы о влиянии молекулярной массы на вязкостные свойства БК и возможном образовании сетки зацепления при ММ каучука, равной 20 000 г/моль. В связи с этим герметики на основе такого каучука имеют хладотекучесть на уровне высокомолекулярного (промышленного) БК.

Таблица 3.1

Хладотекучесть неотверждаемых герметиков, полученных на основе БК с различной молекулярной массой

Молекулярная масса БК, г/моль	340 000	20 000	10 000
Хладотекучесть, мм, при 90 °С, 6 часов	0	0	3
12 часов	0	1	5

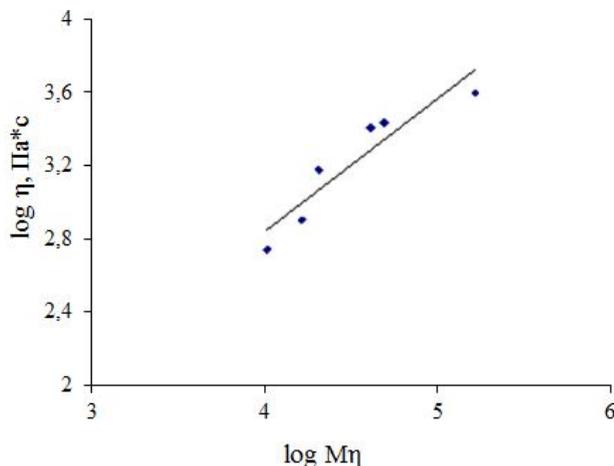


Рис. 3.9. Зависимость наибольшей ньютоновской вязкости от ММ БК при температуре 80 °С

Таким образом, изучено влияние ММ деструктированного БК на эффективную вязкость в температурном диапазоне 80-120 °С и в диапазоне скоростей сдвига 3.59-728 с⁻¹. Было установлено, что ММ БК коррелирует с содержанием деструктирующего агента, уменьшаясь с 344000 до 14000 г/моль. Наиболее заметно ММ БК и когезионная прочность композиции падает при содержании пероксидона 0,1 мас.ч., дальнейшее увеличение его количества не приводит к существенным изменениям прочности композиций и ММ БК.

По результатам проведенных исследований можно сделать вывод, что возможно направленно регулировать ММ БК, варьируя условия деструкции органическими пероксидами. В случае использования низкомолекулярного БК с ММ=10-24000 г/моль можно

получать композиции с высокими адгезионными свойствами практически без использования специальных адгезионных добавок.

3.2. Неотверждаемые герметики на основе радиационных бутилрегенератов

Одновременно с появлением в мире БК возникли и решались вопросы утилизации таких резин с последующим использованием полученных регенератов. Одним из основных источников появления отходов резин на основе БК являются отработанные диафрагмы, используемые в производстве шин. В промышленности для отработанных резин на основе БК используются водонейтральный, термомеханический и радиационный способы регенерации [14]. Наибольший интерес представляет радиационная деструкция позволяющая, как известно, получать регенераты с максимальным уровнем свойств.

Хотя вопросами радиационной деструкции резин на основе БК активно занимаются с 50-х годов 20-го столетия, в результате чего установлен механизм деструкции и реализованы промышленные технологии переработки отходов таких резин, однако до настоящего времени не установлена взаимосвязь состава вулканизатов БК с составом и структурой его радиационных деструктантов в зависимости от дозы облучения, что затрудняет их квалифицированное использование.

Ранее было показано, что радиационные деструктанты смоляных вулканизатов БК эффективно вулканизуются серой и нитрозосоединениями. Полученные резины обладают хорошими деформационно-прочностными свойствами и не уступают вулканизатам БК по агрессивности. Термостойкость таких вулканизатов значительно превосходит термостойкость аналогичных по составу вулканизатов БК. Поэтому было рекомендовано использовать радиационный деструктант БК взамен самого БК в различных РТИ и в составе растворных гидроизоляционных композиций [15-18].

В работе проводился анализ возможности использования для получения мастичных материалов невясыхающего типа радиационных деструктантов смоляных и серных наполненных

вулканизатов БК в зависимости от состава, структуры и свойств. В качестве источника γ -облучения использовался Co^{60} . Облучение осуществлялось на радиационной установке РВ-1200 с дозами от 30 до 400 кГр.

Анализ результатов показал, что интенсивная деструкция под действием гамма-излучения наблюдается для резин на основе БК, вулканизованных адкилфенолоформальдегидной смолой – смоляных вулканизатов БК. Уже при дозе облучения 70 кГр вулканизат теряет более 90 % исходной прочности. При дальнейшем увеличении дозы резина становится пластичной и теряет эластические свойства, что свидетельствует о разрушении как основной цепи, так и поперечных связей [20].

Серные вулканизаты БК гораздо более стойки к действию ионизирующего излучения по сравнению с резинами, вулканизованными смолами. Их прочность составляет 60 % от исходного даже после облучения дозой 300 кГр. Это связывают с тем, что при радиационной деструкции серных вулканизатов БК преимущественно разрушаются поперечные связи, а деструкция основной цепи замедляется в результате ингибирующего влияния связанной и свободной серы, серосодержащих ускорителей, а также продуктов их превращений [20].

Совместный анализ скорости изменения гель-фракции и плотности цепей сетки выявил, что в смоляных системах деструкция с большой скоростью протекает как по поперечным связям, так и по основной цепи, а в серных разрушаются в основном поперечные связи.

Расчеты соотношения радиационно-химических выходов $G_d/G_{сш}$ для изученных систем показали, что в случае смоляных вулканизатов БК процессы деструкции протекают в 4 раза быстрее сшивания, в то время как для серных систем скорости этих процессов сопоставимы.

Было установлено, что средневязкостная молекулярная масса БК после разрушения сетки в композиции составляет 30000 г/моль. Серные вулканизаты по вышеуказанным причинам значительно более стойки к радиации, и содержание золь-фракции в них при дозе облучения 50 кГр не превышает 10 %. Учитывая количество образующейся уже при минимальной дозе облучения (50 кГр) золь-фракции (~50-55 %) и ее молекулярную массу, также наличие в составе фрагментов АФФС и способность перерабатываться на

смесительном оборудовании, безусловно, более предпочтительным в качестве основы невысыхающих мастик представляется радиационный деструктант смоляных вулканизатов БК.

Изучалась возможность частичного или полного использования вулканизата БК с дозой облучения 50 кГр (Р-5) вместо бутилкаучука в композициях невысыхающего типа, предназначенных для герметизации. Надо отметить, что при использовании регенерата важно знать, как он будет перерабатываться, так как, например, при смешении на вальцах происходит дополнительная механодеструкция и, следовательно, уменьшение ММ БК. Адгезионные свойства Р-5, вальцованного в течение 5 мин, представлены в табл. 3.2.

Таблица 3.2

Адгезионные свойства бутилрегенерата Р-5

Бутилрегенерат	Адгезионная прочность, МПа (характер разрушения)	
	к дюралюминию	к стеклу
Р-5 (провальцованный)	0,4 (когезионный)	0,35 (адгезионный)
Р-5 (невальцованный)	0,2 (адгезионный)	0,18 (адгезионный)

С использованием радиационного деструктанта смоляного вулканизата БК с дозой облучения 50 кГр были получены композиции мастичного типа. Приготовление композиций осуществлялось в одну стадию на резиносмесителе Brabender при температуре 80 °С и числе оборотов роторов 60 об./мин, в течение 5 мин.



Рис. 3.10. Влияние содержания радиационного деструктанта на свойства композиций на основе БК/радиационного деструктанта

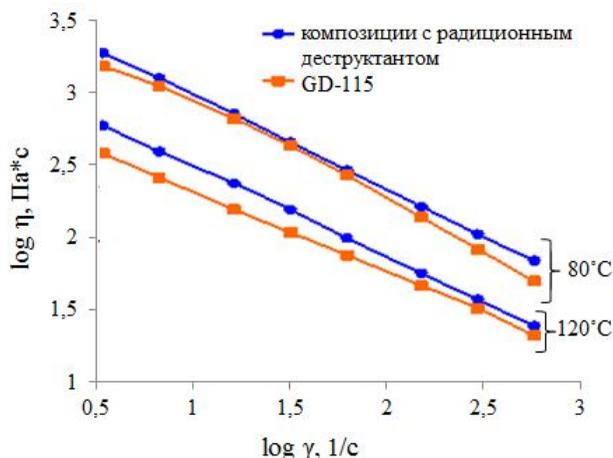


Рис. 3.11. Зависимость вязкости от скорости сдвига композиций на радиационном деструктанте и герметика GD-115 при температурах 80 и 120 °C.

По адгезии к дюралю и стеклу составы на основе деструктанта не уступают композициям, полученным на основе БК, а по прочности такие составы несколько ниже (рис. 3.10). Характер разрушения при оценке адгезии во всех случаях когезионный.

Оценка реологических свойств (рис. 3.11) показала, что при 80 и 120 °C по характеру изменения вязкости в изученном интервале скоростей сдвига состав на основе деструктанта аналогичен композиции GD-115 (Koemmerling), а при 120 °C имеет несколько более высокие абсолютные значения вязкости [21, 22].

Установленные в результате проведенных исследований закономерности поведения неотверждаемых композиций на основе радиационных деструктантов смоляных вулканизатов БК и уже имеющийся опыт их использования в мастичных композициях невысыхающего типа позволяют утверждать, что они могут использоваться как самостоятельно, так и в сочетании с БК для получения композиций невысыхающего типа различного назначения.

Литература:

1. Герметики для производства стеклопакетов Kadmar: каталог / Kadmar Chemsche Fabrik GMBN. – 4 с.
2. Смыслова, Р.А. Герметики невысыхающего типа: тематический обзор / Р.А. Смыслова. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1976. – 49 с.
3. Дроздовский, В.Ф. Деструкция бутилкаучука и его вулканизатов под влиянием γ -излучения Co^{60} / В.Ф. Дроздовский, И.А. Шохин, Н.А. Клаузен // Высокомолекулярные соединения. – 1961. – Т. III. – №6. – С. 852-860.
4. Мирясова, Ф.К. Герметики на основе бутилрегенерата / Ф.К. Мирясова, А.Г. Ликумович, А.М. Кочнев // Резиновая промышленность: сборник тезисов XI Всероссийской научно-практической конференции. – М., 2005. – С. 214-215.
5. Production of radiation destructant from spent butyl rubbers on the linac LU-10-20 / V.A. Telnov [et al.] // Вопросы атомной науки и техники. – 2001. №3. – С. 181-183.
6. Бовей, Ф. Действие ионизирующих излучений на природные и синтетические полимеры / Ф. Бовей.; пер. с англ. – М.: Изд-во Иностранная литература 1959. – 295 с.
7. Гофман, В. Вулканизация и вулканизирующие агенты / В. Гофман. – Л.: Химия. – 1968. – гл. 12.
8. Применение ИК-, УФ-, ЯМР-спектроскопии в органической химии: учеб. пособие для вузов / Л.А. Казицына. – М.: Высшая школа, 1971. – 264 с.
9. Лабутин, А.Л. Антикоррозионные и герметизирующие материалы на основе СК / А.Л. Лабутин. – Л.: Химия, 1982. – 214 с.
10. Виноградов, Г.В. Реология полимеров / Г.В. Виноградов, А.Я. Малкин. – М.: Химия, 1977. – 444 с.
11. Торнер, Р.В. Теоретические основы переработки полимеров (механика процессов) / Р.В. Торнер – М.: Химия, 1977. – 464 с.
12. Влияние молекулярной массы олигоизобутиленов на свойства неотверждаемых герметиков / М.С. Перова [и др.] // Каучук и резина. – 2011. – № 1 – С. 12-13
13. Влияние молекулярной массы на реологические свойства неотверждаемых композиций на основе бутилкаучука / М.С. Перова [и др.] // Структура и динамика молекулярных систем»: материалы

XVI Всероссийской конференции. – Москва-Йошкар-Ола-Уфа-Казань. – 2009. – С. 190-193.

14. Дроздовский, В.Ф. Получение и применение бутилового, хлоропренового и бутадиен-нитрильного регенератов: темат. обзор / В.Ф. Дроздовский, В.В. Михайлова, В.Ф. Сазонов. – М.: ЦНИИТЭнефтехим. – 1973. – 102 с.

15. Гидроизоляционные мастики на основе радиационных регенератов БК / Р.Р. Вагизова [и др.] // Клеи. Герметики. Технологии. – 2006. – №8. – С. 5-8

16. Свойства резин на основе радиационного регенерата бутилкаучука и возможности их применения / Р.Р. Вагизова [и др.] // Каучук и резина. – 2006. – № 5. – С. 38-41.

17. Термостойкость резина на основе радиационного бутилрегенерата / Р.Р. Вагизова [и др.] // Каучук и резина. – 2007. – № 2. – С. 9-11.

18. Возможности использования радиационного регенерата бутилкаучука в строительстве / Ю.Н. Хакимуллин [и др.] // Клеи. Герметики. Технологии. – 2007. – №10. – С.21-23

19. Применение бутилрегенерата для кровельных и гидроизоляционных материалов / Р.Р. Вагизова [и др.] // Строительные материалы. – 2007. – №6. – С.62-64.

20. Вагизова, Р.Р. Структура, свойства и применение радиационных регенератов резин на основе бутилкаучука: дис. ... канд. техн. наук / Р.Р. Вагизова – Казань: Изд-во КГТУ. – 2007. – 153 с.

21. Невысыхающие композиции эластомерного типа на основе радиационного деструктанта бутилкаучука / Р.Ю. Галимзянова [и др.] // Строительные материалы. – 2008. – №5 – С. 18-19.

22. Невысыхающие композиции эластомерного типа на основе радиационного деструктанта бутилкаучука / Р.Р. Вагизова [и др.] // Научно-технические тезисы докладов XII Международной научно-технической конференции. – 2008. – Волгоград, 2008. – С. 261.

НАУЧНОЕ ИЗДАНИЕ

*Юрий Нуриевич Хакимуллин
Мария Сергеевна Лисанович
Резеда Юсуповна Галимзянова*

НЕОТВЕРЖДАЕМЫЕ
ГЕРМЕТИЗИРУЮЩИЕ
КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ
БУТИЛКАУЧУКА

Редактор Л. Г. Шевчук

Подписано в печать 20.09.2017

Формат 60×84 1/16

Бумага офсетная

Печать ризографическая

8,6 усл. печ. л.

9,25 уч.-изд. л.

Тираж 100 экз.

Заказ

Издательство Казанского национального исследовательского
технологического университета

Отпечатано в офсетной лаборатории Казанского национального
исследовательского технологического университета

420015, Казань, К. Маркса, 68