

Л. И. Муртазина, А. Р. Гарифуллин, И. А. Никульцев,
Р. Ю. Галимзянова, Ю. Н. Хакимуллин

НЕОТВЕРЖДАЕМЫЕ ГЕРМЕТИКИ ВЫСОКОГО НАПОЛНЕНИЯ НА ОСНОВЕ ЭТИЛЕНПРОПИЛЕНДИЕНОВОГО КАУЧУКА

Ключевые слова: не отверждаемые герметики, высоконаполненные композиции, природный мел МТД-2, пластификатор ПН-6Ш, этиленпропилендиеновый каучук.

Изучено влияние содержания природного мела марки МТД-2, пластификатора марки ПН-6Ш на свойства не отверждаемых композиций на основе этиленпропилендиенового каучука. Установлено, что степень наполнения композиций оказывает существенное влияние на их физико-механические и адгезионные свойства.

Keywords: incurable sealants, EPDM, natural chalk MTD-2.

Investigated the effect of the content of natural chalk MTD-2, plasticiser PN-6SH on properties incurable compositions based on ethylene-propylene rubber (EPDM). Found that the degree of filling composition has a significant impact on the set of physico-mechanical properties of adhesion of such compositions.

Основными составляющими не отверждаемых герметиков являются каучук, наполнитель и пластификатор. Используя только эти три компонента в определенных соотношениях можно получить не отверждаемые герметики способные эксплуатироваться в реальных условиях.

Как правило, качественные характеристики герметизирующих композиций определяются природой используемого полимера. В качестве полимерной основы не отверждаемых герметиков обычно применяется бутилкаучук, полиизобутилен, этиленпропилендиеновый каучук (СКЭПТ). Не отверждаемые герметики на основе СКЭПТ характеризуются высокой стойкостью к озонному и тепловому старению, к действию концентрированных кислот и щелочей, повышенной стойкостью к набуханию в воде и отличными диэлектрическими показателями [1].

Большое влияние на свойства композиции, кроме эластомера, также оказывают наполнители. При разработке высоконаполненных составов, где содержание наполнителя превышает содержание эластомера как минимум в два раза, оценка их воздействия представляется особенно важным.

В настоящее время исследований посвященных высоконаполненным герметизирующим материалам на основе СКЭПТ известно не много [2]. Тем не менее, подобные составы востребованы в строительстве, в частности, для герметизации:

- стыков в крупнопанельном и крупноблочном домостроении;
- кромок клевого шва при склеивании полотнищ из рулонных кровельных гидроизоляционных эластомерных материалов;
- при устройстве примыканий к вертикальным плоскостям.

Кроме того, такие герметики находят применение в машиностроении и в производстве холодильного оборудования.

Основным преимуществом высоконаполненных герметиков является их невысокая стоимость, так как, в их составе используется недорогие наполнители, например, природный мел.

При повышении содержания наполнителя, для сохранения необходимой технологичности гер-

метиков, пропорционально содержанию наполнителя необходимо увеличивать количество пластификатора. В не отверждаемых герметиках используются различные пластификаторы, которые также оказывают существенное влияние на их свойства. Как правило, наиболее широко используемыми для не отверждаемых герметиков на основе неполярных эластомеров являются парафиновые, парафино-нафтоновые (например, индустриальное масло марки И-8а) и ароматические пластификаторы с парафино-нафтовыми фрагментами (например, масло марки ПН-6Ш).

Целью данной работы была оценка влияния наполнителя и пластификатора на свойства высоконаполненных не отверждаемых герметиков на основе СКЭПТ.

Не отверждаемые герметики получали на пластикордере «Vrabender», при скорости вращения роторов 60 об/мин при температуре 80°C, в течение 6 мин. Использовали этиленпропилендиеновый каучук марки СКЭПТ-50 (производства ОАО «Нижнекамскнефтехим», ТУ 2294-022-05766801-2002), наполнитель – мел тонкодисперсный марки МТД-2 (Белгородского месторождения), пластификатор – высокоароматическое масло марки ПН-6Ш (производства ООО «ЛЛК-Интернешнл», ТУ 38.1011217-8). Содержание наполнителя варьировали от 0 до 1050 мас.ч, пластификатора от 0 до 193 мас. ч. В качестве адгезионной добавки использовали канифоль (ГОСТ 19113-84) ОАО «Барнаульский канифольный завод».

Определение прочности адгезионного соединения субстрат-герметик-субстрат для следующих субстратов – дюралюминий, стекло, сталь – проводилось по ГОСТ 209-75. Физико-механические испытания проводились согласно ГОСТ 269-66 и ГОСТ 6768-75.

С увеличением содержания наполнителя до 300 мас.ч., наблюдается повышение прочности не отверждаемого герметика до 0,36 МПа (рис. 1). Дальнейшее наполнение до 450 мас.ч., приводит к снижению прочности на 50% до 0,18 МПа. То есть, содержание наполнителя, превосходящее содержание каучука более чем в три раза приводит к образо-

ванию дефектной структуры и к существенному падению прочности герметика.

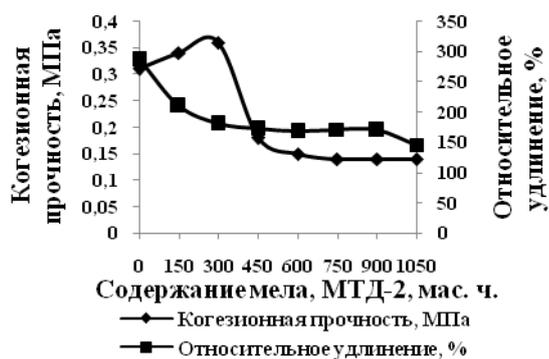


Рис. 1 – Влияние содержания мела на физико-механические свойства неотверждаемых композиций, следующего состава: СКЭПТ-50 – 100 мас.ч., МТД-2 – 0-1050 мас. ч., ПН-6Ш–0-190мас. ч., канифоль – 50 мас.ч.

Относительное удлинение с увеличением степени наполнения закономерно снижается, что связано снижением содержания эластомера (в композиции с максимальной степенью наполнения содержание СКЭПТ всего около 7%).

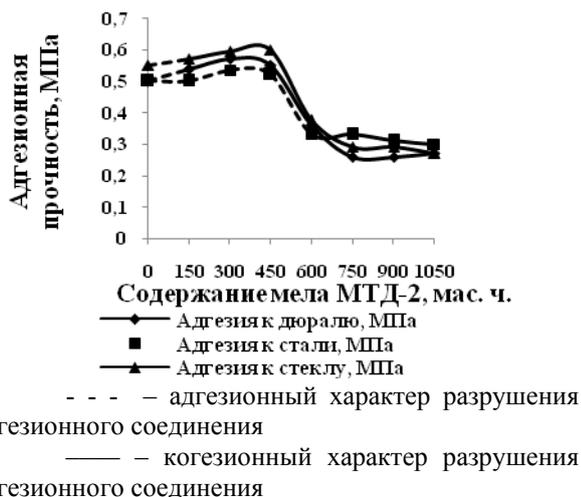


Рис. 2 – Влияние содержания мела на адгезионные свойства неотверждаемых композиций следующего состава: СКЭПТ-50 – 100 мас.ч., МТД-2 – 0-1050 мас.ч., ПН-6Ш – 0-90 мас.ч., канифоль – 50 мас.ч.

Прочность адгезионного соединения (АС) в ряду сталь-дюралюминий-стекло увеличивается. Наблюдается корреляция между прочностью АС и параметром кислотности изученных субстратов, значения которого для дюралюминия и стали соответствуют 1,7 и 4,2 (мДж/м²)^{1/2} соответственно [3]. Предполагаем, что параметр кислотности стекла, учитывая его природу, выше чем у металлов.

Зависимость адгезионной прочности неотверждаемых герметиков ко всем трем субстратам имеет одинаковый характер и коррелирует с характером изменения когезионной прочности высоконаполненных герметиков: при содержании мела до 450 мас.ч., наблюдается увеличение, в интервале 450-

750 мас.ч. резкое снижение, а при наполнении свыше 750 мас.ч. адгезионная прочность практически не меняется.

Корреляция адгезионной и когезионной прочности является закономерной, учитывая, что характер разрушения АС (в случае дюралюминия и стекла) – когезионный, то есть адгезия герметика к данным субстратам выше когезионной прочности и, следовательно, прочность соединения определяется прочностью самого герметика. При использовании в качестве субстрата стали, характер разрушения тоже меняется только при большем содержании наполнителя (600 мас.ч.). Это также свидетельствует о более слабом уровне взаимодействия в случае стали по сравнению с другими субстратами.

Таким образом, оптимальное содержание мела находится в диапазоне 300-400 мас.ч., в этом случае, когезионная прочность герметика составляет 0,4 МПа, адгезионная прочность 0,5-0,6 МПа (характер разрушения когезионный), относительное удлинение 200%.

Влияние пластификатора марки ПН-6Ш на адгезионные и физико-механические свойства неотверждаемых композиций на основе СКЭПТ при содержании наполнителя 150 мас.ч приведены на рисунках 3 и 4.

Увеличение содержания пластификатора приводит к закономерному снижению прочности (рис. 3) и увеличению пластичности герметика (что проявляется в повышении относительного удлинения).

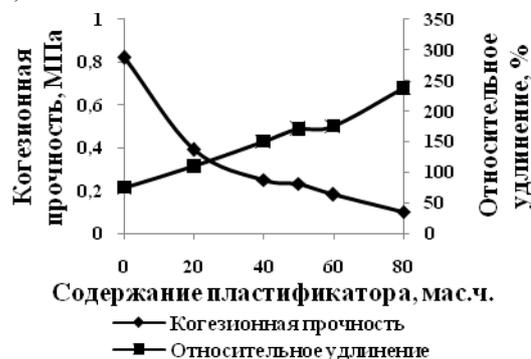


Рис. 3 – Влияние содержания пластификатора ПН-6Ш на физико-механические свойства неотверждаемых композиций следующего состава: СКЭПТ-50 – 100 мас.ч., МТД-2 – 150 мас.ч., ПН-6Ш – 0-80 мас.ч., канифоль – 30 мас.ч.

Из рисунка 3 видно, что введение 20 мас.ч. пластификатора повышает адгезионную прочность к дюралюминию и стеклу, что вероятно связано с увеличением площади контакта, благодаря повышению пластичности композиций. При дальнейшем увеличении содержания пластификатора в составе герметика приводит к снижению адгезионной прочности соединения.

Характер разрыва для всех трех субстратов переходит со смешанного на когезионный при 40 мас.ч. пластификатора. Это свидетельствует о том, что адгезия герметика не уменьшается при увеличении содержания ПН-6Ш, а снижение адгезионной

прочности соединения связано с уменьшением его когезионной прочности (рис. 4).

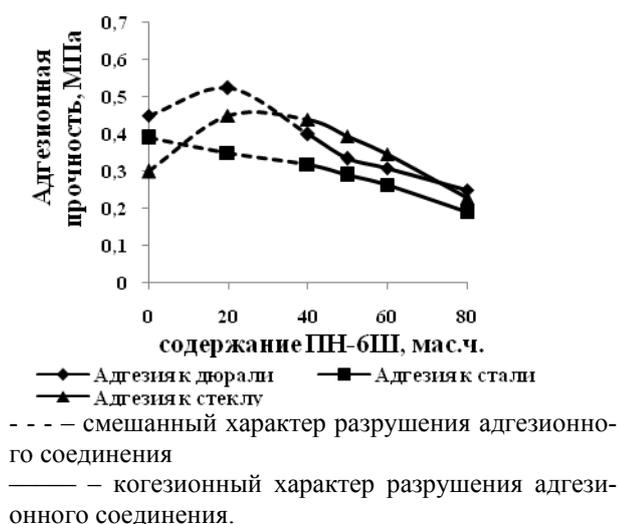


Рис. 4 – Влияние содержания пластификатора ПН-6Ш на адгезионную прочность неотверждаемых композиций следующего состава: СКЭПТ-50 – 100 мас.ч., МТД-2 – 150 мас.ч., ПН-6Ш – 0-80 мас.ч., канифоль – 30 мас.ч.

По результатам проведенных исследований разработан высоконаполненный неотверждаемый герметик на основе СКЭПТ следующего состава: СКЭПТ 50 – 100 мас.ч., мел марки МТД-2 – 350 мас.ч., пластификатор марки ПН-6Ш – 64 мас.ч., канифоль – 50 мас.ч. Оценка свойств неотверждаемого герметика осуществлялась в различных условиях – после термоокислительного старения и старения в воде при 70°C (табл. 2).

Таким образом, оптимальная степень наполнения неотверждаемых композиций на основе СКЭПТ природным мелом МТД-2 составляет 300-400 мас.ч. Свойства разработанной композиции стабильны – не ухудшаются после термоокислительного старения и старения в воде. Наблюдается отсутствие водопоглощения.

Таблица 2 – Свойства неотверждаемого герметика на основе СКЭПТ

Свойства		Высоконаполненный неотверждаемый герметик на основе СКЭПТ
Адгезионная прочность, МПа	к дюралю	0,45
	к стеклу	0,46
	к стали	0,44
Когезионная прочность, МПа		0,4
Относительное удлинение, %		50
Адгезия к дюралю после термостарения 150°C (1,25 суток), МПа		0,44
Когезионная прочность после термостарения 150°C (1,25 суток), МПа		0,63
Относительное удлинение после термостарения 150°C (1,25 суток), %		30
Адгезия к дюралю после термостарения в воде 70°C (1 суток), МПа		0,68
Когезионная прочность после термостарения в воде 70°C (1 суток), МПа		0,54
Относительное удлинение после термостарения в воде 70°C (1 суток), %		20
Водопоглощение* (7 суток 20°C), %		0,25
Текучесть*		0

* в соответствии с ГОСТ 25945-98

Литература

1. Смылова, Р.А. Справочное пособие по герметизирующим материалам на основе каучуков / Р.А. Смылова, С.В. Котлярова. – М.: Химия, 1976.– 87 с.
2. Хакимуллин, Ю.Н. Высоконаполненные композиционные материалы строительного назначения на основе насыщенных эластомеров: дис...д-р техн. наук. – Казань, 2003.– 395с.
3. Старостина, И.А. Кислотно-основные взаимодействия полимеров и металлов в адгезионных соединениях: дис...д-р хим. наук.– Казань, 2011. – 188 с.

© Л. И. Муртазина – асп. каф. ХТПЭ КНИТУ; А. Р. Гарифуллин – студ. КНИТУ; И. А. Никульцев – студ. КНИТУ; Р. Ю. Галимзянова – канд. техн. наук, ассист. каф. ТОМЛП КНИТУ, rezeda@list.ru; Ю. Н. Хакимуллин – д-р техн. наук, проф. каф. ХТПЭ КНИТУ, hakim@rambler.ru.