

И. А. Петлин, Р. В. Созонов, А. И. Куркин,
Ю. Н. Хакимуллин

ВЛИЯНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ НА СВОЙСТВА ГЕРМЕТИКОВ НА ОСНОВЕ STP-ПОЛИМЕРОВ.

Ключевые слова: STP- полимер, время отверждения, свойства, катализатор, прочность, набухание.

Изучено влияние типа и количества различных катализаторов на кинетику отверждения, условную прочность, термостойкость и набухание герметиков на основе STP-полимеров. Выбран оптимальный катализатор и его количество.

Keywords: STP-polymer, cure time, properties, catalyst, strength, swelling.

Influence of the different catalyst type and amount on cure kinetics, breaking strength, thermal stability and swelling sealants which based on STP-polymer were studied. It was found optimal type of catalyst and amount.

Герметики на основе уретановых олигомеров нашли широкое применение в различных сферах. По большей части такие материалы используются в строительной промышленности. Они обладают достаточно высоким комплексом эксплуатационных свойств, однако имеют и недостатки, сужающие сферы применения таких материалов.

В целях расширения сферы потребления полиуретановых герметиков компанией Bayer были разработаны силантерминированные полиуретаны (STP, SPUR). Такие полимеры получают реакцией полиэфиров с концевыми изоцианатными группами с аminosиланами. В присутствии катализаторов атмосферная влага вступает в реакцию с концевыми силановыми группами с образованием связей Si-O-Si [1]. По сравнению с традиционными полиуретановыми композициями выделения CO₂ не происходит. В связи с этим композиции на основе STP-полимеров имеют ряд преимуществ по сравнению с традиционными полиуретановыми герметиками. Они экологичны, имеют длительный срок хранения, обладают высокой УФ стабильностью, хорошей устойчивостью к атмосферным воздействиям и адгезией к большому количеству субстратов [2].

Материалы на основе STP-полимеров обладают свойствами полиуретановых и силиконовых материалов одновременно. По причине уникального комплекса свойств эти системы долгое время являлись достоянием только военно-промышленного комплекса, на открытом рынке они начали появляться лишь в начале 21-го века. В настоящее время применение клеев и герметиков на основе STP-полимеров растет быстрыми темпами: в Европе в индустриальном секторе процент потребления STP-полимерных клеев-герметиков доходит до 60%, а в строительной отрасли до 75% среди прочих других материалов [3].

В России же данные герметики имеют относительно низкий коэффициент использования, ввиду того, что материалы на основе STP-полимеров приходится покупать из-за границы и, как следствие, их дороговизны. Собственное производство STP-полимеров в отечественной промышленности отсутствует.

Для синтеза STP-полимеров обычно используют полиэферы на основе бифункционального полиоксипропиленгликоля с молекулярной массой от

5000 до 18000. STP-полимер представляет собой вязко-текучую жидкость желтоватого цвета, сохраняющий стабильность при хранении в условиях отсутствия контакта с влагой воздуха. Общая формула STP-полимеров [4]:

$X-R-N(R')-Y-R''-Y-O-R'''-O-Y-R''-Y-N(R')-R-X$,
где X – Si-(OCH₃)₃; R – Alk; R' – H, Alk, Ar;
Y – C(O)-N(H); R'' – остаток диизоцианата;
R''' – остаток полиоксипропиленгликоля.

Отверждение STP-герметиков происходит в атмосферных условиях влагой воздуха. Более того, на начальном этапе происходит отверждение поверхностного слоя герметика, в результате чего образуется пленка, затрудняющая проникновение влаги во внутренние слои герметика. Для того, чтобы обеспечить равномерное отверждение всей массы герметика, а также для ускорения данного процесса в такие герметики вводят катализаторы.

Изучалось влияние типа и содержания катализатора на кинетику отверждения герметиков на основе STP-полимеров и их свойства.

В работе использовался STP-полимер с молекулярной массой 5000. Его получали смешением полиэфиров с молекулярной массой 2000 и 8000 на стадии синтеза.

Герметик состоит из следующих компонентов: STP-полимер 100 мас.ч., диоксид титана 100 мас.ч., катализаторы (ускорители отверждения) 0,25-4 мас.ч.

Из таблицы 1 видно, что по мере увеличения количества вводимого катализатора сокращается время отверждения герметика, что вполне закономерно. Наиболее активным оказался дибутилдилаурат олова (ДБДЛО).

Таблица 1 – Влияние типа и содержания катализатора на время отверждения STP-герметика (в часах)

Катализатор	Содержание катализатора, мас.ч.*		
	0,25	1	4
ДБДЛО	3	2	0,6
Октоат олова	10-12	8-9	6
ДАБКО	12-15	10-12	8

*на 100 мас.ч. полимера

ДБДЛО – дибутилдилаурат олова

ДАБКО – диазобициклоктан

Прочность герметиков с увеличением содержания катализатора незначительно увеличивается (рис. 1). Более низкие показатели прочности у герметиков с меньшим содержанием катализатора объясняются низкой скоростью отверждения STP-полимера и соответственно природа катализатора также сказывается на прочности герметиков. Герметики с ДБДЛО имеют меньшую прочность по сравнению с остальными, что, по-видимому, может быть связано со слишком высокой скоростью структурирования, приводящей к образованию неравномерной и дефектной структуры полимерной сетки вулканизата. Это приводит к уменьшению плотности химических цепей сетки, что соответственно проявляется в увеличении степени набухания герметиков (рис.2).

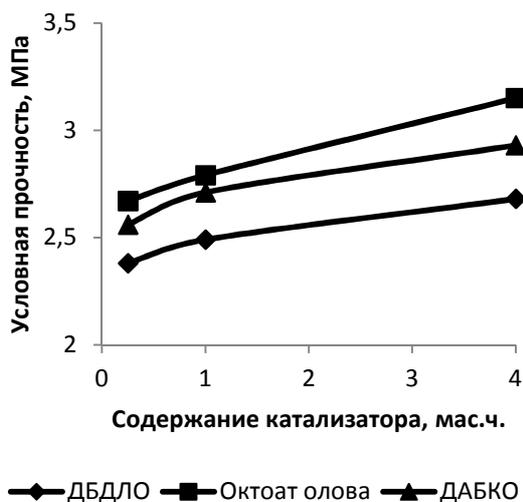


Рис. 1 – Зависимость условной прочности герметиков на основе STP-полимеров от типа и содержания катализатора

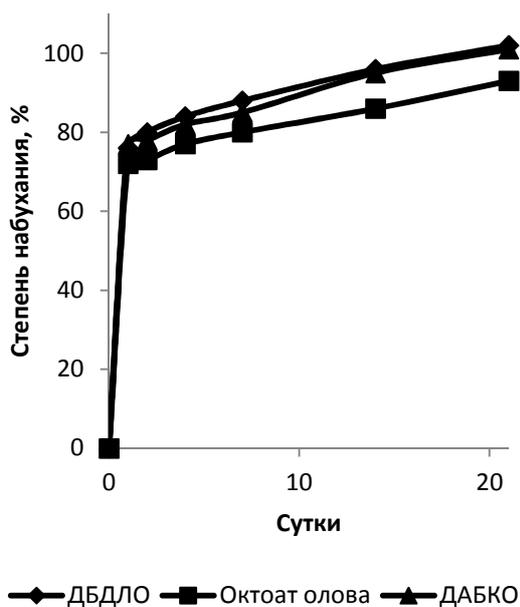


Рис. 2 – Влияние типа катализатора на набухание герметиков на основе STP-полимеров в толуоле при содержании катализатора 1 мас.ч.

Большую прочность по сравнению с остальными имеют герметики с октоатом олова. Относительное удлинение герметиков мало зависит от типа и содержания катализатора.

Известно, что металлы переменной валентности отрицательно влияют на стойкость полимерных композиций к термоокислительному старению. Поэтому проводились исследования по оценке влияния катализаторов к термоокислительной деструкции герметиков.

Как видно из рисунка 3 выдержка на воздухе при 150°C значительно влияет на прочность герметиков на основе STP-полимеров. Это, по-видимому, связано с деструкцией основной цепи герметика по уретановым связям активно протекающей как известно, при температуре выше 140°C. В результате прочность таких герметиков после термостарения при 150°C существенно уменьшается по сравнению с исходной.

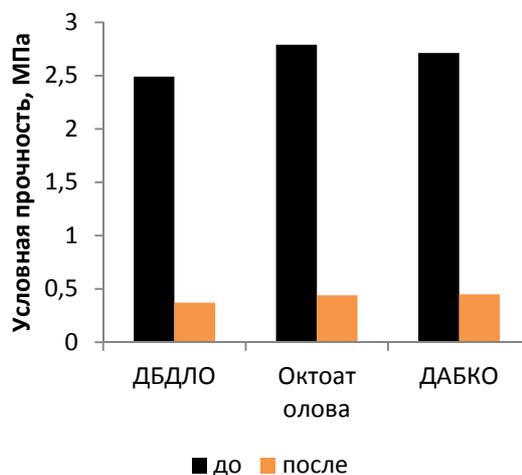


Рис. 3 – Зависимость условной прочности герметиков на основе STP-полимеров от типа и содержания катализатора до и после термического старения при 150°C в течении 8 часов

Отрицательное влияние соединений олова на процессы термоокислительной деструкции в условиях проведенного эксперимента не проявилось, что, по-видимому, можно связать с экранирующим влиянием протекающих процессов деструкции уретановой связи. Однако, следует отметить, что небольшое преимущество имеют герметики, содержащие катализатор без олова.

Изучалось поведение герметиков на основе STP-полимеров в воде и толуоле (рис.2, 4).

Установлено, что наименьшей степенью набухания как в воде так и в толуоле обладают герметики с октоатом олова, что, по-видимому, связано с образованием более регулярной сетки в отвержденном герметике. Концентрация катализатора практически не влияет на степень набухания таких герметиков.

Таким образом, оптимальная концентрация катализатора в герметике с учетом проведенных исследований – 1 массовая часть на 100 массовых частей полимера или примерно 0,5% мас.

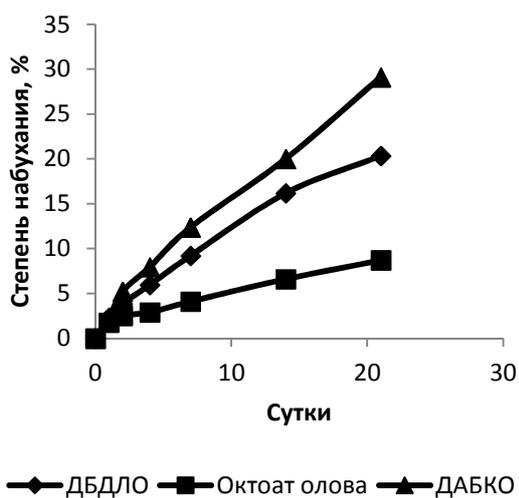


Рис. 4 – Влияние типа катализатора на набухание герметиков на основе STP-полимеров в воде при комнатной температуре. Содержание катализаторов - 1 мас.ч.

Наиболее эффективным катализатором из изученных для герметиков на основе STP-полимеров по комплексу свойств является октоат олова. При необходимости ускорения процессов отверждения, по-видимому, следует использовать комбинации катализаторов.

Литература

1. Kirk Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology. Index to Volumes 1–26. Wiley-Interscience, 2007. – P 1084.
2. M. W. Huang and co-workers, Adhesive Age 23 (March 2000).
3. Подходы к синтезу силантерминированных полиуретановых олигомеров. Куркин А.И., Сафин М.Р., Хакимуллин Ю.Н. // Олигомеры-2009: тезисы докладов X Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров. / Волгоград, гос. техн. ун-т. – Волгоград, 2009. – С. 77.
4. Петлин И.А. Куркин А.И., Хакимуллин Ю.Н. Виды и свойства однокомпонентных уретановых герметиков // Вестник Казанского Технологического Университета – 2013. - №15. – С. 63-67.

© **И. А. Петлин** – асп. каф. химии и технологии переработки эластомеров КНИТУ, ilyapetlin@mail.ru; **Р. В. Созонов** – магистрант той же кафедры; **А. И. Куркин** - канд. техн. наук, зам. директора ООО «Полимикс Казань»; **Ю. Н. Хакимуллин** - д-р техн. наук, проф. каф. химии и технологии переработки эластомеров КНИТУ, hakim123@rambler.ru.