

А. Р. Курбангалеева, И. А. Новоселов, Л. Г. Насыров,
Ю. Н. Хакимуллин, Е. М. Готлиб, А. Г. Соколова

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПЛАСТИФИКАТОРОВ НА ОСНОВЕ ДИОКСАНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ В ГЕРМЕТИКАХ НА ОСНОВЕ ЖИДКОГО ТИОКОЛА

Ключевые слова: пластификатор ЭДОС, флотореагент-оксаль, бензилбутилфталат, полисульфидный олигомер, жидкий тиокол, герметик.

Проведено сравнительное исследование влияния типа пластификатора на некоторые эксплуатационные показатели тиоколовых герметиков. Изучено влияние различных наполнителей на миграцию из них ЭДОСа.

Key words: plasticizer EDOS, flotation agent-oksall, benzylbutylphthalate, polysulfide oligomer, liquid thiokol, sealant.

A comparative study of the influence of the type plasticizer on some properties of thiokol sealants have been done. The influence of various fillers on the migration of EDOS was investigated.

Введение

Герметики на основе полисульфидных олигомеров (ПСО), жидких тиоколов и тиолсодержащих полиэфиров, применяемые в строительстве должны обеспечивать герметичность конструкции в условиях эксплуатации и быть приспособлены под механизированную переработку. Для регулирования вязкостных свойств герметизирующей композиции при переработке и улучшения деформационных свойств герметиков при эксплуатации широко используются пластификаторы. Так как герметики строительного назначения являются высоконаполненными (содержание ПСО в герметике составляет 20-30%) значительное влияние на свойства оказывает не только природа олигомера, природа и содержание вулканизирующего агента и наполнителя, но и пластификатор, содержание которого сравнимо с содержанием ПСО [1-2].

Наибольшее применение нашли полярные, хорошо совмещающиеся с тиоколом пластификаторы, такие как хлорпарафин, дибутилфталат, бензилбутилфталат и другие [1-2].

При выборе пластификаторов для конкретных тиоколовых герметиков необходимо учитывать природу олигомера, полярность и летучесть пластификатора, условия переработки и эксплуатации герметиков, а также область их практического применения [1-2].

Экспериментальная часть

В качестве полисульфидного олигомера использовали жидкий тиокол марки НВБ-2 (содержание SH-групп 3,4%, динамическая вязкость при 25°C – 10Па*с); в качестве наполнителя – карбонат кальция различной дисперсности; в качестве пластификаторов – *n*-бутилбензилфталат, пластификатор ЭДОС (смесь эфиров и формалей диоксановых спиртов), флотореагент-оксаль (смесь производных 1,3-диоксановых спиртов и их высококипящих эфиров); в качестве адгезионной добавки – функционализированные алкоксисиланы. Отверждение герметиков осуществлялось отверждающей пастой на основе диоксида марганца.

Соотношение герметизирующей и отверждающей пасты 100:10 по массе.

Определение условной прочности и относительного удлинения при разрыве, а также обработку результатов испытаний проводили по ГОСТ 21751-76.

Результаты и их обсуждение

Одним из наиболее эффективных пластификаторов для тиоколовых герметиков является *n*-бутилбензилфталат (ББФ), однако он не выпускается в России и имеет высокую стоимость. Интересной альтернативой ему является применение отечественного пластификатора ЭДОС, отличающегося существенно меньшей стоимостью.

Оценка свойств тиоколовых герметиков показала, что герметики с использованием пластификаторов ББФ, ЭДОСа и флотореагента-оксали по уровню физико-механических свойств находятся приблизительно на одном уровне (условная прочность при растяжении 0,84-1,10 МПа, относительное удлинение при разрыве 90-150%). Такой уровень свойств позволяет использовать данные пластификаторы в производстве тиоколовых герметиков, используемых для герметизации второго контура в стеклопакетах.

В тоже время, ЭДОС, из-за значительно более высокой летучести паров по сравнению с ББФ, склонен к миграции из состава герметиков на основе ПСО в процессе производства, хранения и эксплуатации. В связи с этим изучение возможности уменьшения миграции ЭДОСа из тиоколового герметика является актуальной задачей и имеет практическую значимость.

Для оценки летучести пластификаторов оценивали потерю массы тиоколовых герметиков, отверждающая паста которых содержала различные пластификаторы - ББФ, ЭДОС, флотореагент-оксаль (табл. 1).

Из данных таблицы 1 следует, что наибольшая миграция наблюдается для флотореагента-оксали, а наименьшая для бензилбутилфталата. Пластификатор ЭДОС занимает промежуточное положение между ними.

Таблица 1 - Потеря массы тиоколовых герметиков при нагревании ($100\pm 5^\circ\text{C}$), время выдержки 6 часов, в зависимости от типа применяемого пластификатора

Наименование пластификатора	Потеря массы тиоколовых герметиков, %
ББФ	1,90
ЭДОС	2,63
Флотореагент-оксаль	2,66

С целью снижения миграции флотореагента-оксаля и ЭДОСа из состава герметиков на основе жидкого тиокола в герметизирующую пасту вводили различные наполнители, которые предположительно могли замедлить этот процесс. В частности, для этих целей использовали волластонит, который значительно снижает миграцию пластификатора ЭДОС из ПВХ [3], а также натриевые цеолиты, которые известны как антимиграционные добавки за счет своей пористости. Кристаллы цеолитов пронизаны системой каналов или полостей, обладают хорошо развитой внутренней поверхностью. Такое строение этих наполнителей позволяет им избирательно сорбировать молекулы, т.е. играть роль «молекулярных сит». Размеры каналов цеолитов достаточны для проникновения в них органических молекул и катионов, а суммарный объем их вместе с порами достигает 50%. В наших исследованиях размер пор цеолитов варьировался. Использовали цеолиты с объемом пор по парам бензола: 1) $0,167\text{см}^2/\text{г}$, 2) $0,112\text{см}^2/\text{г}$, 3) $0,240\text{см}^2/\text{г}$. Наполнители вводили в состав герметизирующей пасты в количестве, равном содержанию ЭДОСа в составе отверждающей пасты, сравнение производили со стандартной (контрольной) рецептурой герметика.

Таблица 2 - Потеря массы тиоколовых герметиков с различными наполнителями

Тип наполнителя	Потеря массы тиоколовых герметиков, %		
	Температура, $^\circ\text{C}$		
	23 $\pm$ 2	100 $\pm$ 5	100 $\pm$ 5
	Время выдержки		
	3 суток	4 часа	24 часа
Контрольная рецептура	0,20	2,38	3,14
Волластонит	0,18	2,65	3,52
Цеолит-1	0,24	2,34	3,19
Цеолит-2	0,24	2,47	3,40
Цеолит-3	0,34	2,82	3,28

Исследования показали, что потеря массы тиоколовых герметиков практически не уменьшается при введении всех типов изученных наполнителей (таблица 2). Таким образом,

использованные наполнители не уменьшают миграцию пластификатора ЭДОС из герметика на основе жидкого тиокола.

Для снижения миграции пластификаторов (флотореагента-оксаля и ЭДОСа) из состава тиоколовых герметиков был использован диатомит. Этот наполнитель привлек наше внимание, так как обладает большой пористостью, способностью к адсорбции и используется в ряде отраслей промышленности как адсорбент. В составе герметизирующей пасты 15% от изначального содержания карбоната кальция заменили диатомитом, при этом отверждающую пасту использовали двух типов: в первом случае, использовали стандартную рецептуру отверждающей пасты, т.е. без содержания в его составе диатомита, во втором случае в отверждающей пасте заменили 50% карбоната кальция диатомитом.

Таблица 3 - Потеря массы тиоколовых герметика, содержащего диатомит в составе герметизирующей пасты

Состав отверждающей пасты	Потеря массы тиоколовых герметиков, %	
	Температура, $^\circ\text{C}$	
	23 $\pm$ 2	100 $\pm$ 5
	Время выдержки	
	24 часа	4 часа
Стандартная рецептура	0,141	1,86
Рецептура, содержащая диатомит	0,146	2,04

Как следует из таблицы 3, частичная замена карбоната кальция на диатомит в составе отверждающей пасты не позволила уменьшить миграцию пластификатора на основе диоксановых производных из тиоколовых герметиков. Вместе с тем, сравнительный анализ результатов приведенных в таблице 2 и 3 свидетельствует о том, что герметик стандартной (контрольной) рецептуры, в которой не содержится диатомит, в одних и тех же условиях по сравнению с герметиком, в составе герметизирующей пасты которого содержится диатомит, имеет большую степень миграции пластификатора из герметика.

Таким образом, наиболее эффективным наполнителем, способствующим уменьшению миграции пластификаторов на основе диоксановых производных из герметиков на основе жидкого тиокола, является диатомит. В связи с этим необходимо более подробное изучение влияния диатомита различных марок на их способность к уменьшению миграции пластификаторов из тиоколовых герметиков.

Литература

1. Аверко-Антонович, Л.А. Полисульфидные олигомеры и герметики на их основе / Л.А. Аверко-Антонович,

- П.А. Кирпичников, Р.А. Смылова. - Л.: Химия, 1983. -128с.
2. Герметики на основе полисульфидных олигомеров: синтез, свойства, применение / Ю. Н. Хакимуллин [и др.] - М.: Наука, 2007.- 301 с.

3. Готлиб, Е.М. К вопросу модификации рецептур ПВХ-линолеумов / Е.М. Готлиб, Р.В. Кожевников, Е.С. Ильичева, А.Г. Соколова // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16. - № 4. – С. 151-153.

© **А. Р. Курбангалеева** – асс. каф. химии и технологии переработки эластомеров КНИТУ, kurbangaleeva_a_r@mail.ru; **И. А. Новоселов** – бакалавр той же кафедры; **Л. Г. Насыров** – магистрант той же кафедры, **Ю. Н. Хакимуллин** – д-р техн. наук, проф. каф. химии и технологии переработки эластомеров КНИТУ; **Е. М. Готлиб** - д-р техн. наук, проф. каф. технологии синтетического каучука КНИТУ; **А. Г. Соколова** – к.т.н., доцент Высшей школы экономики.

© **A. R. Kurbangaleeva** – assistant KNRTU, kurbangaleeva_a_r@mail.ru; **I. A. Novoselov** - stud. KNRTU; **L. G. Nasirov** - master KNRTU; **Yu. N. Chakimullin** – Prof. KNRTU; **E. M. Gotlib** – Prof. KNRTU; **A. G. Sokolova** - associate professor The higher school of the economy.