

Герметики на основе реакционноспособных олигомеров (PCO) полисульфидных, полиуретановых и силиконовых, нашли широкое применение практически во всех отраслях промышленности и особенно в строительстве. Достоинством таких герметиков является возможность осуществления надежной герметизации поверхностей любой формы непосредственно на строящемся объекте практически без усадки и выделения растворителей. Герметики на основе PCO обладают высокими эксплуатационными характеристиками и могут эксплуатироваться в любых климатических зонах России. Высокие эластические свойства позволяют использовать их для герметизации различных стыков, в том числе, между панелями в домостроении, в стеклопакетах и др. [1-4]. Следует отметить, что наряду с общими достоинствами присущими отверждающимся герметикам на основе PCO для каждого из герметиков в зависимости от типа PCO можно выделить как достоинства так и недостатки присущие только им. Так тиоколовые герметики обладают самой высокой газонепроницаемостью и маслбензостойкостью по сравнению с уретановыми и силиконовыми герметиками. Вместе с тем объемы производства жидких тиоколов ограничиваются большим количеством отходов (сточных вод и солей) [5]. Уретановые герметики отличаются самыми высокими деформационно-прочностными свойствами. Однако необходимость отверждения по концевым изоцианатным группам требует серьезной подготовки компонентов (осушки) перед введением в герметик, ограничивает сроки хранения до использования и ухудшает качество самих герметиков в связи с участием в реакциях отверждения влаги воздуха и нарушением монолитности отвержденного герметика. Особенно это проявляется в случае использования однокомпонентных герметиков с концевыми изоцианатными группами. В этом случае их применение возможно только для получения тонкослойных покрытий. Силиконовые герметики характеризуют невысокие деформационно-прочностные свойства и самая большая стоимость из перечисленных герметиков. Вместе с тем их отличает высокая адгезия ко многим субстратам, возможность получения бездефектных герметиков, минимальное изменение вязкости с уменьшением температуры и поэтому способность к переработке при температурах до -20°C и, пожалуй, самая высокая долговечность при эксплуатации в атмосферных условиях. Наибольшее распространение в связи с доступностью сырья, высоким комплексом свойств, универсальностью и относительно невысокой стоимостью получили уретановые герметики. Они представляют собой эластичную уплотняющую массу, сохраняющую свою эластичность и высокую деформативность в стыке долгое время. Полиуретановые герметики обладают высокой стойкостью к УФ – облучению, озону, радиации, способны эксплуатироваться в широком температурном диапазоне от -60 до $+120^{\circ}\text{C}$. Полиуретановые герметики обладают высокой прочностью, водостойкостью, маслбензостойкостью и стойкостью к разбавленным растворам кислот и

щелочей. Они могут применяться для склеивания и герметизации многих материалов: металла, древесины, камня, лакированной жести, пластмассы, керамики, бетона, и обеспечивают прочное склеивание поверхностей, не разрушаемое даже при сильных землетрясениях. Полиуретановые герметики обладают легкостью регулирования скорости отверждения в широких пределах, хорошей технологичностью, способны перерабатываться механизированно, эксплуатироваться при высокой степени наполнения и легко поддаются окраске [6, 7, 21]. К числу достоинств многокомпонентных герметиков можно отнести точно известное время отверждения и большую надёжность в эксплуатации. Следует отметить, что многокомпонентные герметики на основе РСО в нанесении и эксплуатации зачастую не соответствуют заявленному качеству, и основная причина – при смешении компонентов очень трудно соблюсти требуемую технологию и необходимое их соотношение. Многие производители во избежание подобных ошибок комплектуют наборы многокомпонентных герметиков дозировочными ёмкостями, которые определяют разовую порцию для обоих компонентов. В связи с этим, несмотря на более высокую стоимость, однокомпонентные полиуретановые герметики приобретают все большую популярность в мире ввиду их высокого качества, оперативности использования, более длительного срока эксплуатации. Производство полиуретановых однокомпонентных герметиков обходится недёшево, сырьё для него дорогое, производство требует тщательной подготовки, дорогостоящего оборудования и высокопрофессионального контроля. По этой причине себестоимость таких герметиков вынуждает продавать их по цене, превышающей стоимость двухкомпонентных материалов в 1,52 раза. Основными компонентами полиуретановых герметиков являются изоцианаты (полиизоцианаты и преполимеры) и полиолы (сложные или простые полиэфиры). Наиболее часто используемые изоцианаты, полиизоцианаты и преполимеры, используемые в качестве сырья для клеев и герметиков, основаны на ароматических дифенилметандиизоцианате (МДИ) и толуилендиизоцианате (ТДИ), а также на алифатических гексаметилендиизоцианате (ГДИ), изофорондиизоцианате (ИФДИ), дициклогексилметандиизоцианате (Н12МДИ) и соответствующих производных этих диизоцианатов. Сложные полиэфиры могут быть алифатическими, ароматическими или ароматическо-алифатическими, с различной длиной цепи, аморфными или кристаллическими. Строение простых полиэфиров с целью достижения необходимых свойств можно изменять путем выбора стартеров или образующих цепочку мономеров [7]. В качестве полиолов для получения полиуретановых форполимеров, используемых в герметиках с высокими эластическими свойствами, обычно используются полиоксиалкиленполиолы, главным образом полипропиленгликоли. Обычно их получают путем основного катализа. В катализируемых основаниями процессах полимеризации получают, однако, полиолы с относительно высокой долей

моногидроксифункциональных молекул, которые на одном конце цепи имеют двойную связь. При увеличении молекулярного веса полиола сильно увеличивается содержание моногидроксифункциональных молекул и, тем самым, степень ненасыщенности. Поэтому, максимальная молекулярная масса полиэфиров получаемых по основному катализу не превышает 6000. Полиоксипропиленполиолы с более высокой молекулярной массой от 8000 до 20000 получают с помощью биметаллических цианидных комплексных катализаторов, которые были разработаны в 60-е годы и описаны в ряде патентов [8-13]. При применении таких полиолов в однокомпонентных влаготверждаемых эластичных герметиках можно получить высокомолекулярные полиуретановые форполимеры и, соответственно, герметики с низкой вязкостью. Обычно однокомпонентные полиуретановые герметики содержат полиуретановый форполимер, полученный из полиолов и полиизоцианатов в стехиометрическом избытке, который затем смешивают с другими компонентами и до использования хранят в отсутствие влаги. Эти известные системы имеют несколько недостатков. В процессе отверждения при взаимодействии изоцианатных групп с водой диффундирующей из воздуха образуется форполимер с неустойчивой концевой группой разлагающейся с выделением определенного количества газа CO₂, зависящего от содержания изоцианатных групп в форполимере: $\sim R-NCO + H_2O \rightarrow \sim R-N(H)C(O)-OH \rightarrow \sim R-NH_2 + CO_2$ $\sim R-NH_2 + OCN-R \sim \rightarrow \sim R-N(H)C(O)N(H)-R \sim$ В зависимости от рецептуры и условий нанесения образовавшийся в процессе отверждения газ CO₂ приводит к появлению дефектов в виде пузырьков в отвержденном покрытии. Этому нежелательному появлению пузырьков способствует ряд факторов, а именно, высокое содержание изоцианатных групп и, соответственно высокая вязкость форполимера, степень наполнения герметизирующей композиции и высокая скорость отверждения. В результате, лимитируется толщина получения бездефектных герметиков, составляющая, как правило, не более 0,2-0,5 мм, что существенно сужает область их применения и позволяет использовать их только в виде покрытий. Одним из эффективных методов получения однокомпонентных уретановых герметиков, позволяющим значительно уменьшить образование углекислого газа, а значит и дефектов в виде пузырьков, является использование полиальдиминов применение которых при получении полиуретановых композиций известно довольно давно [14, 15]. В герметизирующие композиции на основе изоцианатсодержащих форполимеров вводят полиальдимины. При контакте с влагой полиальдимины гидролизуются с образованием соответствующих альдегидов и полиаминов: $R'-C(H)=N-R + H_2O \rightarrow RNH_2 + R'-C(H)O$ Образовавшиеся полиамины взаимодействуют с изоцианатными группами форполимера без выделения CO₂: $RNH_2 + R''NCO \rightarrow R''N(H)C(O)N(H)R$ Такие композиции описаны, например, в патентах [16-19]. Следует отметить, что появление в композиции полиаминов в результате гидролиза полиальдиминов

дает возможность реализовать обычно используемую схему отверждения двухкомпонентных уретановых герметиков с образованием мочевиновых связей и позволяющих получить герметики с высокой прочностью. Применяя комбинацию форполимеров с концевыми изоцианатными группами, с использованием линейных длинноцепочечных полиоксипропиленполиолов с молекулярной массой 8-20 тыс. и полиальдегидов, можно путем изменения и комбинирования различных полиальдегидов получить герметики с широким интервалом прочности (прочность при растяжении, например, в диапазоне примерно от 1 вплоть до 20 МПа) и относительным удлинением более 1000%, которые в отсутствие влаги стабильны при хранении в подходящей упаковке, имеют низкую техническую вязкость, при контакте с влагой быстро и без пузырьков отверждаются [20]. Отмечая безусловный прогресс, достигнутый при получении однокомпонентных уретановых герметиков, необходимо все же заметить, что такой метод (использование полиальдегидов) не гарантирует полного исключения реакции изоцианатных групп с водой, образования углекислого газа и, соответственно, дефектов. Кроме того, отверждение по изоцианатным группам не может обеспечить высокую адгезию герметика к различным субстратам, например, алюминию, стали и др. Для достижения высокой адгезии уретановых герметиков к таким субстратам необходимо использовать специальные праймеры или же вводить в состав герметика специальные адгезионные добавки [21]. Наиболее привлекательным, с учетом вышеизложенного, представляется принцип отверждения, позволяющий исключить образование пор в массе герметика, гарантировать высокую адгезию к различным субстратам, обеспечить длительное хранение до применения без ухудшения свойств и высокую скорость отверждения в широком интервале температур. В связи с этим появилась идея объединить достоинства присущие уретановым и силиконовым герметикам – высокие деформационно-прочностные свойства, широкая сырьевая база с эффективным принципом отверждения в одном «гибридном» герметике, что было реализовано в результате создания STP(SPUR) и MS-герметиков [22-26]. Герметики на основе силанмодифицированных полиэфиров (MS-полимеры) впервые появились в начале восьмидесятых годов в Японии. Они имеют следующую структуру: $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{Si}-\text{R}-\text{O}-\text{R}'-\text{O}-\text{R}-\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$, где R – Alk, R' – полиоксипропиленгликоль ($\text{MM} = 5000 \div 20000$). Их доля на рынке постепенно увеличивалась по сравнению с акриловыми и полисульфидными герметиками. Начиная с 1997 года, они доминируют на японском рынке (35%) по сравнению с силиконовыми (25%) и полиуретановыми (25%) герметиками. В Европе и Соединенных Штатах, на рынке продолжают доминировать силиконовые герметики, но доля герметиков на основе силан-модифицированных полиэфиров растет. Герметики на основе MS-полимеров, как правило, считаются универсальными, обладают такими свойствами как хорошая адгезия, способность к окрашиванию и стойкость к

выщелачиванию. Они обычно показывают более низкую зависимость вязкости от температуры, чем полиуретановые герметики, но более чувствительны к температуре по вязкости, чем силиконовые герметики. Адгезия к поверхности также выше, чем у герметиков на силиконовой основе. Герметики на основе MS-полимеров, как и полиуретановые герметики, обладают устойчивостью к атмосферным воздействиям (УФ и влага). Такие герметики могут быть как однотак и двухкомпонентными [27]. STP(SPUR) полимеры получают по реакции полиэфиров с концевыми изоцианатными группами с аминосиланами. Они представляют собой полиуретановый олигомер с концевыми алкоксисилановыми фрагментами [28]. Общая структура STP полимера выглядит следующим образом: $X-RN(R')-YR''-YO-R'''-O-Y-R''-YN(R')-R-X$, где $X - Si-(OCH_3)_3$; $R - Alk$; $R' - H, Alk, Ar$; $Y - C(O)-N(H)$; $R'' -$ остаток диизоцианата; $R''' -$ остаток полиоксипропиленгликоля. Через органофункциональную группу происходит взаимодействие с изоцианатной группой полимерного связующего и прививка силана к его молекулярной цепи. Привитые алкоксильные группы полимерного связующего под действием влаги гидролизуются с выделением соответствующего спирта или уксусной кислоты, и параллельно в присутствии элементарного органического соединения протекает поликонденсация с образованием стабильных $Si-O-Si$ связей, как правило, в присутствии соответствующего катализатора (оловоорганические основания) [30]. Герметики на основе силантерминированных полиуретанов имеют ряд преимуществ по сравнению с традиционными ПУ-герметиками [29]: Изоцианат практически полностью реагирует, что исключает выбросы на окружающую среду. Не пенятся (отсутствует реакция изоцианата с водой, приводящее к образованию диоксида углерода). Высокая УФ стабильность, хорошая устойчивость к атмосферным воздействиям и адгезия к большому количеству субстратов. Высокая длительность хранения. Основными производителями герметиков на основе STP-полимеров являются компании Sika, Bayer, Henkel, GE/OSI, Bostik, HB Fuller, Rohm&Haas, Den Braven [27]. В качестве полиэфира для получения STP-полимеров в основном используется полиоксипропиленгликоль (ППГ) с молекулярной массой 5000 – 20000. Варьирование молекулярной массы полиэфира и возможность регулирования его функциональности позволяет в широких пределах регулировать скорость отверждения, деформационно-прочностные и эластические свойства таких герметиков при сохранении высокой адгезии к различным субстратам [30, 31]. Анализ представленных данных (табл. 1) показывает, что технологические, физико-механические, адгезионные характеристики герметизирующих композиций с использованием в качестве связующего уретансилоксановых олигомеров могут варьироваться в широких пределах за счет изменения компонентного состава композиции, использования эффективных промоторов адгезии, катализаторов и др. [30].

Таблица 1 Свойства неотвержденных герметиков и вулканизатов на их основе

Наименование

показателя* Номер образца 1 2 3 4 5 6 7 А Отличная Хорошая Отличная Б 35 245 15 300 10 10-15 5-7 σ 1,95 0,9 2,3 1 2,8 2,65 1,45 ϵ 490 520 330 630 480 720 910 M100 1,1 0,28 1,3 0,32 1,5 0,55 0,25 B1 100% КО 95% КО 100% КО B2 100% АО 100% АО 100% КО B3 100% КО 100% КО 90% КО * А технологичность нанесения герметика на шов; Б время образования пленки, мин; σ прочность при разрыве, МПа; ϵ относительное удлинение при разрыве, %; M100 напряжение при 100%-ном удлинении, МПа; B1 характер отслаивания от бетона, B2 от стекла, B3 – от нержавеющей стали (АО – адгезионный отрыв, КО – когезионный отрыв) В таблице 2 приведен сравнительный анализ герметиков на основе MSi STP-полимеров. MS-полимеры целесообразнее использовать в качестве герметизирующих материалов, поскольку они имеют более высокие деформационные свойства, но более низкие когезионные, отвечающие за прочность, что также объясняется различным строением. Так, каждая молекула STP-полимера имеет по 6 концевых функциональных групп и формирует при отверждении более плотно сшитую упругую сетчатую структуру, в то время как MS-полимер имеет 4 группы и формирует шов с низкой степенью сшивки. Кроме того, присутствие в молекулах STP-полимеров полярных уретановых групп обуславливает сильные межмолекулярные взаимодействия, что также приводит к увеличению когезионной прочности клея. Поэтому STP-продукты отличаются высокими прочностными свойствами, однако сохраняют при этом необходимую для большинства применений эластичность и все плюсы MS-герметиков [32].

Таблица 2 Сравнение свойств герметизирующих материалов на основе гибридных полимеров MS и STP

Параметр	MS-полимер	STP-полимер	Механизм отверждения / экологичность																																													
Отверждается в присутствии влаги, относительно безвредны	Адгезионная прочность шва	Высокая	Высокая	Когезионная прочность шва	Низкая	Очень высокая	Прочность на разрыв	Низкая (до 1,8 МПа)	Высокая (до 4 МПа)	Максимальное удлинение	Очень высокое (до 700%)	Среднее (до 300%)	Деформативность	До 25%	До 20%	Твердость по Шору А	До 50	Выше 40	Усадка	До 2%	До 2%	Скорость отверждения	Низкая	Высокая	Клейкость/липкость к поверхности	Очень высокая	Средняя	Вязкость/консистенция	Низкая	Высокая	Зависимость вязкости от температуры	Низкая	Высокая	Химическая/УФ-стойкость	Высокая	Высокая	Способность к герметизации	Высокая	Высокая	Нижние значения температуры и относительной влажности при нанесении	От 10 $^{\circ}$ C и 40%	От 0 $^{\circ}$ C и 10%	Функциональное использование, исходя из свойств продукта	Сверхнадежный герметик или высокоэластичный клей	Эластичный, но высокопрочный герметик с высокой способностью к герметизации	Цена	Высокая	Ниже на 20–30%

Недавно был синтезирован новый вид STP-полимеров путем взаимодействия полиэфира с концевыми гидроксильными группами и изоцианатпропилалкоксисиланами. Эти полимеры имеют меньше жестких полиуретановых сегментов, что снижает возможность образования водородных связей, приводящее к снижению вязкости полимера при эквивалентной

молекулярной массе и, следовательно, более низкую условную прочность таких герметиков. В отличие от стандартной технологии получения STP, эти полимеры могут быть получены без разбавления с пластификаторами, что дает производителям больше возможностей для оптимизации рецептуры герметиков [33]. Отдельного внимания заслуживают демпфирующие свойства STP-продукта (виброи ударостойкость, способность гасить удары): так, в промышленности на основе данного полимера изготавливают краш-протекторы для спортивных мотоциклов, что позволяет свести к минимуму повреждения агрегата и сохранить здоровье и жизнь спортсменов [32]. Из общего рынка полиуретанов приблизительно в 190 000 тонн примерно 30% приходится на транспорт, 18% на герметики, 17% на упаковку, 16% на мебель и 12% на строительство. Оставшиеся 7% распределяются между сборкой, обувью, клеями, работающими при сжатии (PSA), применением в быту (DIY), продуктами одноразового использования и переплетным делом. Это четко показывает, что высококачественные сырьевые материалы для полиуретановых клеев и герметиков преимущественно используются там, где предъявляются более жесткие требования к качеству и долговечности, и они находятся соответственно в более высоком ценовом сегменте [7]. Применение клеев и герметиков в мире в таких важных областях, как транспорт, строительство, сборка (электроники) и производство мебели растет в пределах от 2 до 5% в год. Очевидны различия по регионам. В зависимости от промышленного сегмента, в странах Азиатско-Тихоокеанского региона ожидается рост выше среднего – от 4 до 8%, а в остальных регионах рост будет более умеренным (Европа, Ближний Восток и Африка примерно 3%, Северная Америка примерно 1,5 %).

Перемещение всех производственных сегментов и заводов из развитых стран в страны с развивающейся экономикой, такие как Чехия, Словакия, Польша, Россия и Китай, приведет в предстоящие годы к возрастающей потребности этих стран в современных клеевых системах. И сырьевые материалы для клеев и герметиков на основе полиуретанов займут ведущие позиции [7]. На сегодняшний день применение клеев и герметиков на основе STP и MS-полимеров растет огромными темпами. В Европе в индустриальном секторе процент потребления MS-полимерных клеев-герметиков доходит до 60, а в строительной отрасли до 75, среди прочих других материалов. Доля герметиков на основе STP-полимеров на мировом рынке также продолжает расти, особенно это характерно для европейских и азиатских стран.