

УДК 678.684.82.04

Ю.К.ШЕВЧЕНКО, А.Н.ЧЕРКАШИНА,
Л.П.ПОДГОРНАЯ, кандидаты техн.наук
Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИСУЛЬФИДНОГО ГЕРМЕТИКА ДЛЯ ГЕРМЕТИЗАЦИИ СТЕКЛОПАКЕТОВ

Разработана герметизирующая композиция на основе жидких тиоколов для герметизации стеклопакетов и исследованы некоторые ее свойства.

Розроблена герметизуюча композиція на основі рідких тиоколів для герметизації склопластиків та дослідженні деякі її властивості.

Developed sealant composition based on liquid glass to seal thiokols and investigated some of its properties.

Ключевые слова: тиокол, композиция, герметик, герметизация, стеклопакет.

В последнее время наметился устойчивый спрос на тепло- и энергосберегающие материалы и конструкции, среди которых особое место занимают оконные блоки из ПВХ с герметичными стеклопакетами. Использование стеклопакетов не только улучшает дизайн окон, но и значительно повышает их эксплуатационные качества по теплоизоляции, шумоизоляции, пожароустойчивости и долговечности.

Для снижения стоимости продукции и дальнейшего использования ее в массовом строительстве необходимо постепенно переходить на комплектацию стеклопакетов отечественными материалами. В первую очередь, это стекло, поливинилхлоридный и алюминиевый профили, герметики.

Выбор тиокола в качестве основы герметика для стеклопакетов не был случайным. В Европе, например, почти 90% стеклопакетов производятся по системе двойного уплотнения «тиокол-бутил», т.е. когда стеклопакет имеет две зоны уплотнения, в каждой из которых используется свой герметик. В первой зоне используется термопластичный однокомпонентный бутиловый герметик, обеспечивающий возможность сборки и блокирующий диффузию газов и паров внутрь стеклопакета. Во второй зоне применяется двухкомпонентный герметик, как правило, тиоколовый. Он также препятствует диффузии и обеспечивает химическое соединение стекла и алюминиевой рамки. Таким образом, слой тиоколовый герметика, обладая необходимым сочетанием жесткости и эластичности, надежно склеивает всю конструкцию, придавая ей прочность и способность компенсировать колебания, связанные с перепадом температуры, давления, ветровой нагрузки при рабо-

тах по монтажу и уходу за окном. Система уплотнения с тиоколовым герметиком отличается высокой технологичностью, удобством и простотой в производстве, высокой надежностью в эксплуатации (срок службы – до 30 лет).

Потребление отверждающихся герметиков в строительстве в настоящее время достигает более половины от общего объема их производства. Доля потребления герметиков на основе полисульфидных олигомеров в строительном секторе Украины достигает 70 %.

Достоинством герметиков олигомерного типа является возможность осуществления надежной герметизации поверхностей любой формы практически без усадки и выделения растворителей. Герметизация большинством герметиков может осуществляться при температурах от минус 20 °С до +40 °С, т.е. практически круглый год. Герметики могут эксплуатироваться в большинстве климатических зон и обладают высокими эластическими свойствами и деформативностью.

Герметики на основе полисульфидных олигомеров отличаются высокой газопаронепроницаемостью, например для аргона. К достоинствам таких составов можно отнести то, что они способны отверждаться и сохранять высокий уровень свойств в довольно широком диапазоне отклонений дозировок отвердителя от оптимальных и высокую стабильность компонентов герметика при хранении до их использования. Достоинства герметиков на основе полисульфидных олигомеров связаны как с природой основной цепи олигомера, так и с активностью концевых меркаптановых групп, по которым происходит отверждение, позволяют успешно применять их в строительстве, где не всегда имеется возможность точного взвешивания компонентов и соблюдения температурных режимов и влажности при приготовлении и проведении герметизации.

Для получения тиоколовых герметиков кроме полисульфидного олигомера используют наполнители, вулканизирующие агенты, ускорители вулканизации, адгезивы, пластификаторы, иногда тиксотропные и модифицирующие добавки и др. Герметики выпускаются, как правило, в виде одно, двух или трехкомпонентных систем.

Основу двух- и трехкомпонентных герметиков составляет герметизирующая или основная паста (компонент А), в которую входят олигомер, наполнитель, адгезив и различные модифицирующие добавки. Второй компонент – вулканизирующая или отверждающая паста (компонент Б) – представляет собой смесь вулканизирующего агента с пластификатором или разбавителем, стабилизатором процесса вулканизации и тиксотропными добавками. Третий компонент – ускоритель вулканизации (компонент В). Смешение компонентов А, Б и В производят

непосредственно перед нанесением на поверхность.

Более просты в употреблении однокомпонентные герметики, так как они поставляются заводом-изготовителем в готовом для применения виде. Они содержат в своем составе так называемый скрытый или латентный вулканизирующий агент, способный окислять концевые группы поли-сульфидного олигомера только в присутствии атмосферной влаги или при контакте с водой. В таких герметиках вулканизирующий агент хорошо диспергирован в полисульфидном олигомере, и для поддержания композиций в сухом состоянии при хранении и транспортировке в них вводят осушивающие добавки. После нанесения герметика эти добавки служат для переноса атмосферной влаги к компонентам смеси.

В составе однокомпонентных герметиков так же, как и в двух- и трехкомпонентных, обычно присутствуют наполнитель, разбавитель, активатор процесса вулканизации, модифицирующие и тиксотропные добавки, пигменты и др. Однокомпонентные тиоколовые герметики стабильны при хранении в отсутствие влаги в течение длительного времени (3-6 мес и более); при 20 °С и относительной влажности воздуха 50-70 % они теряют липкость на поверхности за 3-4 сут и полностью вулканизируются за 2-4 недели.

Традиционными вулканизирующими агентами полисульфидных олигомеров являются оксиды металлов, такие, как MnO_2 , PbO_2 , Pb_2O_3 , PbO , CoO , MgO , Al_2O_3 . Используются также средние и основные соли свинца в сочетании с тетраэтилтиурамдисульфидом или диоксид свинца вместе с сульфатами или хлоридами натрия, цинка, бария, олова, кадмия, оксидами кальция, бария, стронция, хлоридом серы (I) [1].

Несмотря на такое разнообразие оксидов металлов, способных выступать в роли отвердителя полисульфидных олигомеров, в промышленности применяют только диоксиды свинца и марганца, смеси которых применяются в нанесенном виде на таких наполнителях, как каолин, титановые белила [2].

В двух- и трехкомпонентных герметиках диоксиды свинца и марганца применяются в виде заранее приготовленных вулканизирующих паст. Обычно в состав таких паст в качестве разбавителей вводят дибутилфталат или другие высококипящие нетоксичные пластификаторы. Если применять MnO_2 или PbO_2 в порошкообразном виде, трудно достичь хорошего диспергирования окислителя в композиции. В таких вулканизатах практически всегда имеются области, где не произошло отверждение олигомера, они сильно набухают в бензоле и толуоле, а плотность поперечных связей или плотность эффективных

цепей сетки оказывается на порядок ниже, чем у вулканизатов, отвержденных пастообразными окислителями [3].

Герметики в системе производства стеклопакетов являются важной составляющей, т.к. непосредственно их изоляционные свойства имеют прямое влияние на основные характеристики изделия. Качество герметиков для производства стекло пакета, согласно методикам тестирования, принятым всеми международными органами сертификации, определяется по следующим параметрам: 1 – показатель долговечности материала в изделии ; 2 – твердость по Шору (стандарт от 40 до 60), 3 – показатель паропроницаемости герметика, 4 – адгезия герметика к стеклу и дистанционной рамке, 5 – экологичность и совместимость герметика с абсорбентом влаги и инертными газами для наполнения стеклопакета.

Известны разные рецептуры герметизирующих композиций, например, композиция содержащая полисульфидный олигомер, технический углерод, вулканизирующий агент – смесь диметиламинометилфенол и ускоритель вулканизации олигодиэтиленмалеинат при следующем соотношении компонентов, мас.ч.: полисульфидный олигомер – 100,0; технический углерод – 30-50; олигодиэтиленмалеинат – 20-30; смесь диметиламинометил-фенол – 1-2. Или, например, применяется герметизирующая композиция, содержащая: полисульфидный олигомер; наполнитель – сажу; диоксид марганца; пластификатор – дибутилфталат; стеариновую кислоту; аэросил; дифенилгуанидин; модифицирующую добавку – α,ω -метакрилбиспентаэритритадипинат, при следующем соотношении, мас.ч.: полисульфидный олигомер – 72,0-82,0; сажа – 18,0-28,0; диоксид марганца – 4,9-6,7; дибутилфталат – 3,8-5,1; стеариновая кислота – 0,02-0,03; аэросил – 0,15-0,19; дифенилгуанидин – 0,6-1,0; α,ω -метакрилбиспентаэритритадипинат – 3,0-7,5. Предлагается герметизирующая композиция, содержащая полисульфидный олигомер, наполнитель, диоксид марганца, пластификатор, стеариновую кислоту, аэросил, дифенилгуанидин и модифицирующую добавку. В качестве модифицирующей добавки использовали ненасыщенную полиэфирную смолу, полученную поликонденсацией смеси ангидрида норборнендикарбоновой кислоты и малеинового ангидрида при их мольном соотношении 4:6 со смесью этиленгликоля и диэтиленгликоля, при их мольном соотношении 3:7, при мольном соотношении ангидридов кислот и гликолей 1:1. Однако у предлагаемых герметиков высокие физико-механические свойства, но не достаточная адгезия к стеклу и дюралю.

Поэтому сделана попытка разработать новую рецептуру герметизирующей композиции с повышенной адгезией к стеклу и дюралю, так

как планируется применять ее для герметизации стеклопакетов.

Задача решалась созданием новой рецептуры герметизирующей композиции, содержащей полисульфидный олигомер, наполнитель- мел гидрофобный, диоксид марганца, пластификатор-дибу-тилфталат, стеариновую кислоту, аэросил, дифенилгуанидин и модифицирующую добавку, в качестве которой использовали ненасыщенную полиэфирную смолу, полученную поликонденсацией смеси ангидрида норборнендикарбоновой кислоты и малеинового ангидрида при их мольном соотношении 4:6 со смесью этиленгликоля и диэтиленгликоля, при их мольном соотношении 3:7, при мольном соотношении ангидридов кислот и гликолей 1:1, при следующем соотношении компонентов композиции, мас.ч.: полисульфидный олигомер – 100,0; мел гидрофобный – 75,5-125,0; диоксид марганца – 6,5-8,0; дибутилфталат – 5,2-9,5; стеариновая кислота – 0,1-0,5; аэросил – 0,25-3,5; дифенилгуанидин – 0,2-1,5; модифицирующая добавка – 0,5-3,5.

По достижении равномерного распределения компонентов герметизирующую композицию выдерживали при температуре 20 °С в течение 7 суток или при температуре 70 °С в течение 24 часов. Исследованы некоторые физико-механические свойства, которые приведены в таблице. Как видно, разработанная герметизирующая композиция обладает повышенной адгезией к стеклу и дюралю (у подобных герметиков прочность при отрыве от стекла силикатного составляет 1,47 МПа). К тому же композиция обладает большей прочностью и твердостью и меньшей жизнеспособностью, что способствует увеличению объемов производства герметика. Физико-химические свойства полисульфидного герметика представлены в таблице.

Физико-химические свойства полисульфидного герметика

Показатель	Значения показателя
Жизнеспособность (23±2)°С, мин.	40± 10
Твердость по Шору А (23±2)°С	55
Относительное удлинение, %	160
Относительная остаточная деформация	10
Прочность при отрыве от стекла силикатного, МПа	1,98

Технологический процесс приготовления герметизирующей композиции состоял из следующих стадий: 1) прием и транспортировка сырья; 2) смешивание в диссольтвере герметизирующей и вулканизирующей паст; 3) упаковка и фасовка.

1) *Прием и транспортировка сырья.* Сырье проверяли в испытательной лаборатории предприятия на соответствие показателям качества, указанным в действующих нормативных документах Украины. Испытанное и принятое таким образом сырье подавалось в бункер для

хранения. Все сыпучие материалы, кроме полисульфидного каучука, подавались в емкости диссольвера с помощью шнека через весы. Полисульфид подавался в емкости диссольвера с помощью вакуумного насоса на отдельные веса. Все материалы в количестве, согласно рецептуре, засыпались в емкость диссольвера одновременно.

2) *Смешивание герметизирующей и вулканизирующей паст.* Для приготовления полисульфидного герметика использовали диссольвер объемом 1 м^3 , оснащенный рамно-якорной мешалкой и вспомогательной фрезерной мешалкой. Такой диссольвер использовали для приготовления компонента А (герметизирующей пасты). Для приготовления вулканизирующей пасты (компонент Б) использовали диссольвер такого же типа, что и для компонента А, но объемом $0,5\text{ м}^3$. В большой диссольвер для приготовления компонента А подавались следующие материалы: жидкий тиокол, мел гидрофобный, аэросил, модифицирующая добавка. Перемешивание проводили при температуре 20°C . Время перемешивания составляло 20-30 мин. К диссольверу для приготовления компонента Б подавались следующие материалы: диоксид марганца, пластификатор (ДБФ), дифенилгуанидин, стеариновая кислота. Перемешивание проводили при той же температуре что и для компонента А. После окончания перемешивания обоих компонентов и проверки соответствия показателям качества, готовые пасты подавали на фасовку и упаковку.

3) *Фасовка и упаковка.* Дежа с герметизирующей пастой подавалась к гидравлическому прессу типа РНР -800, предназначенному для выдавливания густых и высоковязких масс из специальных деж. Материал из дежи с помощью поршня выдавливался в фасовочную тару, установленную на весах. Весы оснащены автоматической системой, при достижении необходимого веса материала в таре, останавливается действие поршня. После этого тару с готовой продукцией герметично закрывали крышкой, и транспортировали на склад готовой продукции с помощью электрокары.

Таким образом разработана рецептура герметизирующей композиции на основе тиоколового герметика с хорошей адгезией к стеклу и дюралю, которая может быть рекомендована для герметизации стеклопластиков.

1. Аверко-Антонович Л.А., Кирпичников П.А., Смылова Р.А. Полисульфидные олигомеры и герметики на их основе. – Л.:Химия, 1983. – 128 с.

2. Клеящие материалы. Герметики: Справочник / под ред. А.П. Петровой. – Санкт-Петербург: НПО «Профессионал». – 587 с.

3. Смылова Р.А., Котлярова С.В. Справочное пособие по герметизирующим материалам на основе каучуков. – М.: Химия, 1976. – 72 с.

Получено 29.11.2013