

УДК 621.792

## ОТЕЧЕСТВЕННЫЕ ГИБРИДНЫЕ СИЛАН-ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ КЛЕИ-ГЕРМЕТИКИ ВИЛАДЕКС С УЛУЧШЕННЫМИ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫМИ СВОЙСТВАМИ

С.Е. Логинова, С.Н. Гладких, канд. хим. наук, Е.А. Курилова, Н.В. Никонова, Е.Б. Аверченко  
ООО НПФ «Адгезив» (600000, г. Владимир, ул. Б. Нижегородская, д. 77; e-mail: adv@adhesiv.ru)

Статья поступила 15.01.2018

*Представлены результаты расширенных испытаний разработанных гибридных силан-функциональных STP- и MS-герметиков типа Виладекс в сравнении с зарубежными герметиками по определению технологических, деформационно-прочностных и адгезионных характеристик. Показано, что отечественные герметики являются технологичными, эластичными и прочными, стойкими к климатическим факторам, имеют высокую адгезию к пластикам, металлам и достаточные электроизоляционные свойства и могут быть рекомендованы для герметизации узлов, модулей в приборостроении, для склеивания элементов в машино-, судо- и вагоностроении.*

**Ключевые слова:** клеи-герметики, MS-полимер, STP-полимер, гибридный герметик, силан-функциональные клеи-герметики, герметик Виладекс-25, герметик Виладекс-45, герметик Виладекс-451, скорость отверждения, адгезия, прочность клеевых соединений, температура стеклования

Создание гибридных полиуретановых герметиков, клеев, покрытий — одна из самых востребованных и перспективных областей полимерной химии в РФ, так как такие гибридные материалы сочетают положительные свойства полиуретанов: эластичность при низких температурах, высокую адгезионную и когезионную прочность, возможность перекрашивания — с преимуществами силиконов: отверждение без пузырьков, хорошую адгезию, устойчивость к повышенным температурам, УФ-излучению, воде, кислотам, щелочам, низкую токсичность из-за отсутствия изоцианатов.

Преимущества клеев и герметиков на основе гибридных полимеров с алкоксисилановыми группами в молекулярной цепи (за рубежом — SPUR, STP, MS) связаны, прежде всего, с отсутствием в конечном олигомере свободных изоцианатных групп и наличием концевых алкоксисилановых групп [1—3].

В НПФ «Адгезив» проводятся исследования по разработке гибридных клеев-герметиков (далее — герметиков) на основе силилированных полиэфиров (MS-полимеры) и силилированных полиуретанов (STP-, SPUR-

полимеры) [4] по подбору компонентов (пластификаторов, наполнителей и др.), технологии изготовления герметиков для наиболее полного соответствия их технологических и эксплуатационных свойств требованиям конкретных потребителей. В исследованиях исходили из того, что силилированные полиуретаны (STP-, SPUR-полимеры) отличаются от силилированных полиэфиров более высокими физико-механическими свойствами [4], реакционной способностью (требуется меньше катализатора, можно использовать в качестве катализатора третичные амины), большей свободой дизайна полимерной цепи (полиуретанового скелета).

Поскольку герметизирующие составы должны обладать эластичностью и прочностью, высокой адгезией к материалу подложки, атмосферо-, влаго-, тепло- и морозостойкостью, устойчивостью к действию рабочих сред, высокими диэлектрическими свойствами [5, стр. 84], испытания разработанных силан-функциональных герметиков Виладекс-25, Виладекс-45 и Виладекс-451 проводили на соответствие этим требованиям.

Время отверждения является важной технологической характеристикой герметиков [3], поэтому определяли время образования поверхностной пленки. Пробу герметика наносили на ровную поверхность, инертную по отношению к герметику (фторопластовую пластину или полиэтиленовую пленку, уложенную на стекло), фиксировали время и через каждые 5 мин проверяли образование пленки, касаясь кончиком простого карандаша поверхности герметика. За время образования поверхностной пленки принимали промежутки времени от нанесения герметика на поверхность до момента, когда герметик не оставляет следов на поверхности грифеля карандаша.

Скорость отверждения герметика определяли следующим образом. С помощью ручного пистолета цилиндр диаметром около 2,0 см и высотой около 2,5 см полностью заполняли герметиком, поверхность которого разравнивали шпателем. Через 24 ч цилиндр разрезали ножом по высоте, снимали верхний отвержденный слой и с помощью штангенциркуля измеряли его толщину.

Механические испытания на растяжение (условную прочность и относительное удлинение при разрыве, прочность при удлинении на 100%) проводили по ГОСТ 21751—76 на образцах-лопатках типа 1 толщиной  $(3,0 \pm 0,2)$  мм при скорости движения зажима разрывной машины 100 мм/мин. Соппротивление раздиру определяли по ГОСТ 262—93 на дугообразных образцах.

Адгезионную прочность при сдвиге определяли по ГОСТ 14759—69 на образцах клеевых соединений из стеклопластика, ПВХ, сталей, алюминия и алюминиевого сплава, в том числе с покрытиями без использования праймера, с толщиной слоя клея-герметика 2 мм при скорости движения зажима разрывной машины 10 мм/мин, характер разрушения образцов после испытаний — визуально.

Твердость по Шору А определяли по ГОСТ 263—75 на образцах толщиной 6 мм, которые получали сложением пластин из герметика в два слоя.

Температуру стеклования определяли методом пенетрации с использованием термо-

механического анализатора TMA Q400 V22.5 Buil 31 при скорости нагрева образцов от 0,5 до 2 °С/мин в зависимости от толщины образцов герметика.

Все образцы перед испытаниями выдерживали в течение 7 сут при  $(23 \pm 2)$  °С и относительной влажности  $(55 \pm 5)\%$ .

Технологические, физико-механические характеристики и результаты механических испытаний разработанных герметиков и зарубежного герметика Sikaflex-292i представлены в табл. 1. Из сравнения деформационно-прочностных свойств герметиков видно (см. табл. 1), что герметик Виладекс-451 на основе MS-полимера характеризуется самым высоким значением относительного удлинения (759%), превышающим более чем в два раза значение этого показателя для уретанового герметика (360%) и герметиков на основе STP-полимеров (324%), и высокой когезионной прочностью при растяжении до разрыва (3,0 МПа), сравнимой с прочностью герметика Виладекс-45 (2,7 МПа). Это соответствует известным данным [6, стр. 228] о хороших деформационных и прочностных свойствах материалов на основе MS-полимеров.

Адгезионные характеристики герметиков Виладекс-25, Виладекс-45, Виладекс-451 и импортного герметика Teroson 939 (на основе MS-полимера) определяли по отношению к фанере, стеклопластику, алюминию, сталям после отверждения образцов клеевых соединений в течение 7 сут при комнатной температуре (табл. 2).

Из результатов испытаний герметиков, представленных в табл. 1 и 2, видно, что практически все соединения на гибридных герметиках имеют когезионный характер разрушения при сдвиге. Наибольшую прочность соединений обеспечили герметики Виладекс-45, Виладекс-451 и Teroson 939, наименьшую — Виладекс-25, тогда как соединения на полиуретановом герметике Sikaflex-292i имеют адгезионный характер разрушения и уступают по прочности соединениям на гибридных герметиках.

Из данных, представленных в табл. 2, также видно, что испытанные герметизирующие материалы по адгезионным характери-

стикам соединений из алюминиевого сплава, сталей, стеклопластика находятся на уровне лучших зарубежных герметиков. Сравнение технологических характеристик герметиков свидетельствует о том, что гибридные отечественные и зарубежные герметики имеют сравнимые параметры скорости отвержде-

ния и времени образования поверхностной пленки.

Для оценки срока службы были проведены испытания соединений нержавеющей стали на разработанных герметиках на стойкость к воздействию повышенных и отрицательных температур, повышенной влажности по методике потребителя. Образцы клеевых соединений, отвержденные при комнатной температуре в течение 7 сут, заворачивали в смоченную водой ткань, запаивали в герметичные пакеты и выдерживали в течение 20 сут по режиму: 3 ч/(70±0,5) °С + 1 ч/(23±2) °С + 3 ч/(−18±0,5) °С + 17 ч/(23±2) °С, затем испытывали на сдвиг.

Результаты испытаний клеевых соединений до и после воздействия влажности, повышенных и отрицательных температур представлены в табл. 3.

Из результатов испытаний, представленных в табл. 3, видно, что после воздействия влажности, температур (70±0,5) и (−18±0,5) °С в течение 20 сут адгезионная прочность соединений снизилась в 1,7 раза на герметике Виладекс-25, в 2,8–3,1 раза — на герметиках Виладекс-45, Виладекс-451 и Teroson 939. Самое значительное снижение прочности (в 5,2 раза) отмечено на соединении с герметиком Soudalseal 240FC при 100%-ном адгезионном отрыве от пластины.

Таким образом, установлено, что герметики Виладекс-45 и Виладекс-451 по деградации адгезионных характеристик соединений из нержавеющей стали после воздействия влажности, повышенной и отрицательной температур в течение 20 сут находятся на уровне зарубежного полиэфирсилоксанового герметика Teroson 939, а герметик Виладекс-25 оказался более устойчивым к этим воздействиям.

### 1. Характеристики герметиков Виладекс-451, Виладекс-45 и Sikaflex-292i

Наименование показателя	Sikaflex-292i	Виладекс-451	Виладекс-45
Химическая основа	ПУ	MS-полимер	STP-полимер
Цвет		Белый	
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1,28	1,42	1,48
Тип отверждения	Под действием атмосферной влаги		
Время образования поверхностной пленки, мин	45 (при 22 °С, 47%)	15 (при 24 °С, 48%)	19 (при 22 °С, 50%)
Скорость отверждения, мм/24 ч	2,3	4,0	3,9
Твердость по Шору А, усл. ед.	47	36	43
Прочность при 100%-ном удлинении, МПа	1,04	0,71	1,19
Условная прочность при разрыве, МПа	2,0	3,0	2,7
Относительное удлинение при разрыве, %	360	759	324
Сопrotивление раздиру, Н/мм	10,2	19,0	13,0
Прочность при сдвиге, МПа, соединений:			
стеклопластик + стеклопластик	1,78	2,18	2,4
сплав АМгб + АМгб	1,11	2,18	2,51
	Разрушение по герметику (К) 100%		
	Адгезионное разрушение (А) А = 100%	А = 30–50%	Разрушение по герметику К = 70–90% А = 10–30%
Температура стеклования, °С	−64	−58	−56
Температура нанесения, °С	+10...+35	+5...+35	+5...+35
Температура эксплуатации, °С	−40...+90	−60...+90	−55...+90
<b>Характер разрушения соединений</b>			
Ст3	Адгезионно-когезионный	Когезионный	Адгезионный
Сталь нержавеющая	Адгезионный	Когезионный	Когезионный
Оцинковка			
Алюминий			
ПВХ		Адгезионный	Адгезионный
Плакированный металл, белая видовая поверхность		Когезионный	Когезионный
Примечание. Герметик Sikaflex-292i для испытаний получен от потребителя.			

2. Адгезионные характеристики соединений на герметиках Виладекс-25, Виладекс-45, Виладекс-451 и Teroson 939

Наименование показателя	Герметик			
	Teroson 939	Виладекс-25	Виладекс-451	Виладекс-45
Химическая основа	MS-полимер	СТР-полимер	MS-полимер	СТР-полимер
Время образования поверхностной пленки, мин	10–15	40 (при 24 °С, 50%)	15 (при 24 °С, 48%)	19 (при 22 °С, 50%)
Скорость отверждения, мм/24 ч	3,0	2,3	4,0	3,9
Прочность при сдвиге при (23±2) °С, МПа, и характер разрушения соединений:				
фанера 3 мм—фанера 3 мм	1,81 Когезионный	1,36 Когезионный	—	—
алюминий—алюминий	1,99 Когезионный	1,52 Когезионный	1,52 Когезионный	1,66 Когезионно-адгезионный
стеклопластик с гладкой стороны—стеклопластик с гладкой стороны	0,72 Адгезионно-когезионный	—	—	0,71 Адгезионно-когезионный
Ст3—Ст3	1,85 Когезионный	—	1,97 Когезионный	2,03 Когезионный
сталь нержавеющая—сталь нержавеющая	2,3 Когезионный	0,75 Когезионный	2,13 Когезионный	2,46 Когезионный

Примечание. Герметик Teroson 939 для испытаний получен от потребителя.

Были проведены испытания образцов клеевых соединений с клеем-герметиком Виладекс-45 для металлов, в том числе загрунтованных и окрашенных эмалью ARTIK WHITE (фирма BASF) на линии Айзенман, после воздействия температуры (+120 °С в течение 3 ч), воды (в течение 72 ч при +40 °С) и трех термоциклов (от –40 до +80 °С). Прочности клеевых соединений с герметиком Виладекс-45 после этих воздействий практически не изменились.

Исследовали стойкость герметиков Виладекс-25, Виладекс-45 и Виладекс-451 к внешним климатическим воздействиям: УФ-облучению, повышенной температуре и дождеванию. Для этого образцы-пленки из герметиков в аппарате искусственной погоды подвергали воздействиям: УФ-излучения по ASTM C793-05—2010 с интенсивностью не ниже 60 Вт/м<sup>2</sup> в диапазоне длин волн 300—400 нм; температуры (50±5) °С и орошения. После этих воздействий в течение 250 ч все образцы продемонстрировали со-

хранение эластичности, успешно пройдя испытания на гибкость на бруске с радиусом закругления 5 мм при –50 °С.

Для изучения химической стойкости образцы-лопатки толщиной (3,0±0,2) мм, изготовленные из герметиков Виладекс-25, Виладекс-45, Виладекс-451 (по ГОСТ 21751, тип 1), выдерживали 42 сут в бензине А-92, минеральном масле И-20, воде, 10%-ной со-

3. Прочности на сдвиг соединений на герметиках после климатических воздействий

Герметик	В исходном состоянии		После воздействия влаги, повышенной и пониженной температур	
	Прочность при сдвиге, МПа	Характер разрушения	Прочность при сдвиге, МПа	Характер разрушения
Teroson 939	2,3	Когезионный на 100%	0,73	Адгезионный на 70—90% Когезионный на 10—30%
Soudalseal 240FC	1,04		0,20	Адгезионный на 100%
Виладекс-25	0,75		0,43	Адгезионный на 60% Когезионный на 40%
Виладекс-45	2,46		0,87	Адгезионный на 40% Когезионный на 60%
Виладекс-451	2,13		0,75	Адгезионный на 90% Когезионный на 10%

Примечание. Герметики Teroson 939 и Soudalseal 240FC для испытаний получены от потребителя.

ляной кислоте, 20%-ной серной кислоте, 10%-ном растворе гидроксида натрия, ацетоне и ксилоле. Установлено, что ни один из образцов не растворился в указанных средах, и помутнения сред не наблюдали. После воздействия сред образцы не крошились, не рассыпались при нажатии пальцами, выдержали испытания на изгиб на 180°.

Клей-герметик Виладекс-451 является низковязким, тиксотропным материалом и хорошим электроизолятором с удельным объемным сопротивлением  $\sim 7,4 \cdot 10^{11}$  Ом·см, которое сохраняется на уровне не менее  $1,43 \cdot 10^{10}$  Ом·см после воздействия 98%-ной влажности в течение 30 сут, поэтому он был опробован для герметизации радиоэлектронных модулей. Модули, загерметизированные этим герметиком, были испытаны на воздействия:

- циклического изменения температуры от  $-60$  до  $+85$  °С с выдержкой по 2 ч при каждой температуре. Общее количество циклов составило 50;
- 98%-ной влажности при  $+40$  °С в течение 21 сут;
- синусоидальной вибрации в диапазоне частот 1—2000 Гц с амплитудой ускорения 10g в течение 48 ч;
- пониженного атмосферного давления, равного 15 мм рт. ст.;
- повышенной температуры ( $+70$  °С) в течение 3 мес., в том числе в составе 10 термоциклов.

После испытаний все модули с герметиком Виладекс-451 выдержали проверку на вакуумную плотность.

Герметик Виладекс-451 на основе силилированного полиэфира был модифицирован

в части снижения вязкости для обеспечения лучшей заливки и передан для проведения дальнейших испытаний.

Разработанные герметики из-за отсутствия в их составе изоцианатов и растворителей отверждаются под действием влаги с небольшой усадкой (не более 2%) в резиноподобный материал, сохраняющий эластичность при отрицательных температурах. Они способны окрашиваться в глубоко черный цвет, поэтому могут быть рекомендованы для склеивания и герметизации элементов в оптике.

Представленные результаты расширенных испытаний разработанных отечественных герметиков Виладекс свидетельствуют о том, что по своей эффективности они не уступают наиболее применяемым маркам импортных клеев-герметиков подобного назначения.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Петлин И.А.** Разработка герметиков на основе силилированных уретановых олигомеров: Дисс. ... канд. техн. наук. Казань, 2016. 133 с.
2. **Шабалина М.С.** Синтез и свойства силилированных полиуретановых олигомеров и матриалов на их основе: Дисс. ... канд. техн. наук. Казань, 2016. 158 с.
3. **Сеничев В.Ю., Красносельских С.Ф., Сеничев А.В.** Силанизированные полиэфируретановые герметики ускоренного отверждения // Клеи. Герметики. Технологии. 2016. № 11. С. 9—12.
4. **Логинава С.Е., Аверченко Е.Б., Гладких С.Н.** Клей-герметик с улучшенным комплексом свойств на основе силан-функциональных полимеров // Клеи. Герметики. Технологии. 2017. № 2. С. 2—7.
5. **Склеивание** в машиностроении: Справочник в 2 т. / Под ред. Г.В. Малышевой. М.: Наука и Технологии, 2005. Т. 1. С. 84.
6. **Вильнав Ж.-Ж.** Клеевые соединения. М.: Техносфера, 2007. 384 с.