



Научная статья

УДК 691.57

DOI: 10.52957/2782-1900-2024-5-3-72-77

ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСИЙ НА СОПРОТИВЛЕНИЕ ПАРОПРОНИЦАНИЮ АКРИЛОВЫХ ГЕРМЕТИКОВ

А. А. Шикунова, О. И. Николаева

Анастасия Алексеевна Шикунова, студент; Ольга Ивановна Николаева, к.х.н., доцент
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
shikun-nastya@yandex.ru; olgynja1975@mail.ru

Ключевые слова:

герметики, акриловые
дисперсии, сопротивление
паропроницанию, свойства

Аннотация. Акриловые герметики в настоящее время активно пользуются спросом на мировом рынке из-за экологичности материалов, простоты в применении и низкой стоимости. Составы таких материалов постоянно совершенствуются, что позволяет не только улучшить их качество, но и снизить их себестоимость путем подбора новых композиций для их изготовления. В настоящей работе получены акриловые герметики, в которых менялась полимерная основа. В качестве полимерной основы были использованы акриловые и стиролакриловые дисперсии, полученные методом эмульсионной полимеризации. В основе получения самих герметиков лежит механическое смешение компонентов рецептуры и дальнейшее их диспергирование в диссольвере Dispermat VLOK. Основным определяемым параметром является сопротивление паропроницанию слоя материала. Анализ результатов показал, что на паропроницаемость герметизирующего материала влияет не только природа полимерной основы, степень ее сшивки, но и тип, и количество используемого наполнителя. Установлено, что с увеличением минимальной температуры пленкообразователя, вязкости и pH наблюдается увеличение прочности при разрыве. Сравнивая образцы герметиков по сухому остатку, выясняется, что твердость по Шору увеличивается у образцов с меньшим % показателя.

Для цитирования:

Шикунова А.А., Николаева О.И. Влияние дисперсий на сопротивление паропроницанию акриловых герметиков // От химии к технологии шаг за шагом. 2024. Т. 5, вып. 2. С. 72-77
URL: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/5357/view>

Введение

Герметики на основе полимеров сегодня играют важную роль практически во всех областях промышленности. Основной объем их потребления приходится на строительство



и автомобилестроение для герметизации окон, различных швов. Вместе с тем, герметики находят применение для решения большого спектра бытовых проблем, например, герметизация стеновых проемов, дверных блоков. Среди таких полимерных материалов на мировом рынке активно пользуются спросом акриловые герметики [1]. Акриловые герметики – одни из самых экологичных материалов, просты в применении, стоят меньше, чем многие другие виды герметиков, что делает их доступными для более широкой аудитории. Они изготавливаются на основе водных дисперсий акриловых (со)полимеров, не содержащих в своем составе растворителей и каких-либо токсичных веществ, поэтому и являются не вредными для здоровья человека [2-6].

Для создания акриловых герметиков в первую очередь подбирается дисперсия. От нее зависит большинство свойств готовой продукции – физико-механические показатели, паропроницаемость, водопоглощение и т.д. Акриловые дисперсии получают методом эмульсионной полимеризации [7, 8]. Одним из основных параметров, по которому оценивается пригодность рецептуры герметика для герметизации швов, является паропроницаемость. Сопротивление паропроницанию показывает, какое количество водяного пара проходит через поверхность герметика в течение времени. Регулируя толщину слоя, можно получать на нем любое сопротивление паропроницанию. Согласно требованиям к внутреннему слою, значение сопротивления паропроницанию должно быть не менее $2,0 \text{ (м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{Па)}/\text{мг}$.

В настоящее время на рынке представлен достаточно широкий ассортимент герметиков на основе акриловых дисперсий. Однако, испытания сопротивления паропроницанию на известных марках герметиков показали низкие значения, лежащие в интервале $0,24\text{-}0,25 \text{ (м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{Па)}/\text{мг}$. Эти результаты инициировали разработку собственного продукта с заданным значением сопротивления паропроницанию, и изучение факторов, влияющих на данный показатель.

Экспериментальная часть

Для получения герметиков использовали базовый состав, изменяемой частью которого являлась полимерная основа (табл. 1).

Таблица 1. Общий вид рецептуры герметика

Наименование компонента	Содержание, %
Дисперсии 1-14	38,44
Функциональные добавки	0,85
Наполнитель	54,91
Пластификатор	5,00
Загуститель	0,80
Всего	100,00

В качестве полимерной основы были выбраны стиролакриловые (СА) и акриловые (А) дисперсии от разных отечественных производителей. В таблицах 2 и 3 приведены известные характеристики данных дисперсий.

**Таблица 2.** Известные характеристики промышленных СА дисперсий

Показатель	Номер								
	1	2	4	7	9	10	11	12	14
Сухой остаток, %	50	50	59	57	50	57	50±1	50±1	49-51
МТП, °С	5-7	0	<0	<0	20	<0	0	0	20
T _{ст} , °С	н	-7	-8	-6	32	-6	-31	-18	23
Вязкость по Брукфильду, мПа·с	100-500	4000-11000	<500	150-1200	8000-15000	500-1500	500 - 1500	500 - 3000	5000-16000
pH	7,5-9,0	8	6,5-7,5	6,0-9,0	7,0-9,0	8	7,5 - 8,5	5,0-8,0	7,0-9,0
Размер частиц, нм	130	100	250-400	н	<100	н	150	н	н

Таблица 3. Известные характеристики промышленных А дисперсий

Показатель	Номер				
	3	5	6	8	13
Сухой остаток, %	60	69	48	65	62±1
МТП, °С	<0	0-4	17	0-4	5-23
T _{ст} , °С	н	-43	13	-40	7
Вязкость по Брукфильду, мПа·с	550-950	150-500	200-900	н	40-250
pH	7,5-8,5	6,5-8,5	7,5-8,5	4,0-5,0	6,4-7,2
Размер частиц, нм	200-400	н	н	н	н

В основе получения как стиролакрилового, так и акрилового герметиков лежало механическое смешение компонентов рецептуры и дальнейшее их диспергирование в диссольвере Dispermat VЛОК вместимостью 2 л (мощность двигателя – 1000 Вт; регулируемая рабочая скорость 20-6000 об/мин) [9].

Взвешенные навески дисперсии (1-14), функциональных добавок (пеногасителя и диспергатора) помещали в дежу, включали перемешивание на 15 минут при низких оборотах фрезы и вала диссольвера. После получения однородной массы в дежу загружали определенное количество наполнителя, при этом обороты вала сохраняли в нижнем диапазоне, а обороты фрезы увеличивали в зависимости от вязкости реакционной среды до достижения образования воронки. С момента образования воронки перемешивание осуществляли в течение 30 минут до однородной массы герметика. Следующим этапом было добавление загустителя в дежу при частоте вала 25-30 об/мин, а фреза включалась на полную мощность и перемешивание продолжалось 40 минут. Вязкость герметика начинала в этот период сильно возрастать, что приводило к его нагреву и необходимости контролировать температуру до 35 °С. Пластификатор добавлялся при частоте вала и фрезы 10-15 об/мин и дальнейшем перемешивании в течение 15 минут. Готовый герметик выгружался из диссольвера и передавался в картриджи для хранения.

Определение сопротивления паропроницанию герметиков проводили в соответствии с ГОСТ 25898-2012.

Определение прочностных свойств герметиков при растяжении проводили в соответствии с ГОСТ 21751-76.



Определение твердости герметиков по Шору А проводили на твердомере в соответствии с ГОСТ 263-75.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Для получения герметиков использованы акриловые и стиролакриловые дисперсии. Ряд СА дисперсий, представленных в табл. 2, отличается по температуре стеклования ($T_{ст}$) – одному из показателей, который позволяет оценить содержание стирола в дисперсии. Чем выше этот показатель, тем больше, соответственно, стирола в дисперсии. Дисперсии отличаются по вязкости и по размеру частиц.

Серия дисперсий А, представленных в табл. 3, также отличается по показателям минимальной температуры пленкообразователя (МТП) и $T_{ст}$, которые показывают, какие возможны мономеры в составе дисперсии и боковые цепи полимерной макромолекулы. При увеличении длины цепи макромолекулы повышается $T_{ст}$ полимера, увеличивается твердость и относительное удлинение пленок вследствие возрастания степени кристалличности поли(мет)акрилатов. Для герметиков обычно используют продукты, полученные при сополимеризации «мягких» мономеров с низким значением $T_{ст}$ (бутил- и этилгексилакрилат) с «твердыми» мономерами с высокой $T_{ст}$ (бутил- и мителметакрилат). Такое сочетание позволяет получать сополимеры с $T_{ст}$ 0-40 °С [10-12].

Одним из основных параметров, который оценивает пригодность разрабатываемой рецептуры герметизирующего материала для герметизации швов, является сопротивление паропрооницанию [13]. Сущность метода его определения заключается в создании стационарного потока водяного пара через исследуемый образец и определении интенсивности этого потока. Для данного испытания готовили два образца материала квадратного сечения со стороной размером 100 мм и толщиной 5 мм. Вначале определялась плотность потока водяного пара через образец для всех герметиков g (табл. 4, 5).

Таблица 4. Плотность потока водяного пара через образец для герметиков, содержащих СА дисперсию

Номер	1Г	2Г	4Г	7Г	9Г	10Г	11Г	12Г	14Г
Δt , ч	24								
A , м ²	0,002								
Δm , мг	105,5	125	145	126,5	111	134	246	200	141
g , мг/(ч·м ²)	1850,2	2192,2	2543,0	2218,5	1946,7	2350	4305	3516	2472

Таблица 5. Плотность потока водяного пара через образец для герметиков, содержащих А дисперсию

Номер	3Г	5Г	6Г	8Г	13Г
Δt , ч	24				
A , м ²	0,002				
Δm , мг	33,5	190,5	85,5	325,5	90
g , мг/(ч·м ²)	587,5	3340,9	1499,5	5708,5	1578

Из данных таблиц 4 и 5 видно, что плотность потока водяного пара через образец g для герметика 3Г, содержащего акриловую дисперсию, самая низкая. Согласно требованиям к внутреннему слою, значение сопротивления паропрооницанию должно



быть не менее $2,0 \text{ (м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{Па)}/\text{мг}$. Определив сопротивление паропрооницанию у герметиков со всеми дисперсиями, было установлено, что именно для герметика 3Г этот показатель самый высокий $2,38 \text{ (м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{Па)}/\text{мг}$ (табл. 6, 7).

Таблица 6. Сопротивление паропрооницанию герметиков на основе А дисперсий

Номер	3Г	5Г	6Г	8Г	13Г
Rп, $(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{Па)}/\text{мг}$	2,38	0,41	0,78	0,28	0,87

Сопротивление паропрооницанию в ряду СА дисперсий возрастает с ростом $T_{\text{ст}}$, кроме герметиков 10Г, 11Г и 12Г (табл.7), которая в свою очередь очевидно напрямую связана с содержанием стирола в дисперсии.

Таблица 7. Сопротивление паропрооницанию герметиков на основе СА дисперсий

Номер	1Г	2Г	4Г	7Г	9Г	10Г	11Г	12Г	14Г
Rп, $(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{Па)}/\text{мг}$	0,67	0,53	0,48	0,56	0,63	0,58	0,3	0,38	0,55

Таким образом, из анализа результатов следует, что на паропрооницаемость герметизирующего материала влияет не только природа полимерной основы, степень ее сшивки, но, вероятно, тип и количество наполнителя.

Отсутствие в литературе необходимых данных о физико-механических свойствах акриловых герметиков обусловило проведение экспериментов по их определению. Сущность методов определения прочности при разрыве и относительного удлинения при разрыве заключалась в растяжении образцов с постоянной скоростью при заданной температуре до разрыва, измерении силы и удлинения образца при разрыве и вычислении относительной остаточной деформации после разрыва. Образцы вырубались в виде лопаток длиной 115 мм, шириной 19 мм и толщиной 2 мм. Определение твердости по Шору заключалось в измерении сопротивления материала погружению в него индентора. Образец для испытания представлял собой шайбу с параллельными плоскостями толщиной 6 мм. Результаты исследований физико-механических показателей всех герметиков суммированы в таблицах 8 и 9.

Таблица 8. Физико-механические показатели герметиков на основе СА дисперсий

Показатель	Номер								
	1Г	2Г	4Г	7Г	9Г	10Г	11Г	12Г	14Г
Прочность при разрыве, Н/мм ²	2,43	4,73	0,18	1,77	4,83	0,6	2,96	1,12	3
Отн. удлинение при разрыве, %	136	71	103	145	54	148	116	118	94
Твердость по Шору	61	73	4	52	58	32	54	46	76

Таблица 9. Физико-механические показатели герметиков на основе А дисперсий

Показатель	Номер				
	3Г	5Г	6Г	8Г	13Г
Прочность при разрыве, Н/мм ²	1,85	0,67	5,68	2,04	2,6
Отн. удлинение при разрыве, %	62	39	37	164	82
Твердость по Шору	66	35	70	48	60

Согласно полученным данным (табл. 8), с увеличением МТП, вязкости и рН наблюдается увеличение прочности при разрыве, которая, вероятно, связана



с увеличением содержания стирола в дисперсии. Показатель относительного удлинения при разрыве по сравнению с показателями прочности уменьшается.

Сравнивая образцы по сухому остатку, приходим к выводу, что лучшими прочностными показателями обладают герметики с меньшим %. Твердость по Шору также увеличивается у образцов, у которых в дисперсиях содержится меньший % сухого остатка.

Выводы

Результаты исследований дают основание полагать, что, поскольку показатель «сопротивление паропрооницанию» является одним из основных для герметизирующих материалов, используемых для заделки швов различных узлов, оценка качества разрабатываемой рецептуры определялась по данному показателю. В процессе работы исследовалось влияние типа дисперсии, их физико-механических свойств на сопротивление паропрооницанию герметиков. В итоге была выбрана оптимальная рецептура герметика, ЗГ, обладающего повышенным сопротивлением паропрооницанию – 2,38 (м²·ч·Па)/мг.

Список источников

1. Клосовки, Джером. Герметики: состав, свойства, применение: справочник / Джером Клосовски, Андреас Т. Вольф; перевод с английского языка 2-го издания под редакцией О. А. Елисеева. – СПб: Профессия : ЦОП «Профессия», 2022. – 583 с.
2. Иващенко Ю.Г., Фомина Н.Н., Исмагилов А.Р. Анализ стирол-акриловых дисперсий как связующих для красок строительного назначения // *Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова*. 2018. № 1. С. 6-10. DOI:10.12737/article_5a5dbd2d492241.03354026.
3. Акаева Т.К., Козлов В.А. Химия и технология пленкообразующих веществ: Лабораторный практикум. ГОУВПО Иван. гос. хим.-технол. ун-т; Иваново, 2008. - 100 с.
4. Kubal Michael T. Construction Waterproofing Handbook. USA. The McGraw-Hill Companies. 2008. 656 s.
5. Имамутдинов И.В., Галимзянова Р.Ю., Хакимуллин Ю.Н. Герметики на основе эластомеров // *Вестник технологического университета*. 2015. Т.18. №6 С. 69-74.
6. Аронович Д.А., Хамидулова З.С., Мурох А.Ф. Современные разработки НИИ полимеров в области акриловых клеевых материалов // *Новости материаловедения. Наука и техника*. 2016. №2(20). С. 64-71.
7. Мюллер Б., Пот У. Лакокрасочные материалы и покрытия. Принципы составления рецептур. – М.: Пэйнт-Медиа, 2007. - 237 с.
8. Кулезнев В.Н., Шершнева В.А. Химия и физика полимеров. – 2-е изд., перераб. и доп. - М.: Колос, 2007. – 367 с.
9. DeRompe Michael F., Hernandez Pamela K. Patent US 5077360 672, 1991.
10. Иванчев С.С., Кучанов С.И., Лебедев А.В., Елисеева В.И. Эмульсионная полимеризация и ее применение в промышленности. – М.: Химия, 1976. - 239 с.
11. Берлин А.А., Королев Г.В., Кефели Т.Я., Сивергин Ю.М. Акриловые олигомеры и материалы на их основе. – М.: Химия, 1983. – 232 с.
12. Petrie Edward M. Handbook of adhesives and sealants. The McGraw-Hill Companies. 2020. P. 784.
13. Рейтлингер С.А. Проницаемость полимерных материалов. – М.: Химия, 1974. – 186 с.

Поступила в редакцию 02.07.2024

Одобрена после рецензирования 28.07.2024

Принята к опубликованию 30.08.2024