

*Кожемяченко А.В.  
Доктор техн.наук, профессор  
факультет техника и технологии  
ИСОиП (филиал) ДГТУ в г. Шахты  
Россия, г. Шахты*

*Глушненко А.И.  
магистрант  
факультет техника и технологии  
ИСОиП (филиал) ДГТУ в г. Шахты  
Россия, г. Шахты*

*Димитров О.В.  
бакалавр  
факультет техника и технологии  
ИСОиП (филиал) ДГТУ в г. Шахты  
Россия, г. Шахты*

**ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ГЕРМЕТИЗИРУЮЩИХ МАТЕРИАЛАХ НА  
ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНЫХ КЛЕЕВ И ГЕРМЕТИКОВ**

*Kozhemyachenko A.V.  
Doctor of Technical Sciences Doctor of Sciences, professor  
Faculty of Engineering, Service and Technology  
ISOiP (branch) DSTU in Shakhty  
Russia, Shakhty*

*Glushnenko A.I.  
graduate student  
Faculty of Engineering and Technology  
ISOiP (branch) DSTU in Shakhty  
Russia, Shakhty*

*Dimitrov O.V.  
bachelor student  
Faculty of Engineering and Technology  
ISOiP (branch) DSTU in Shakhty*

**GENERAL INFORMATION ABOUT SEALING MATERIALS BASED ON  
POLYMER ADHESIVES AND SEALANTS**

*Аннотация:* В статье на основании обзора научных литературных источников сформулированы общие сведения о герметизирующих материалах на основе полимерных клеев и герметиков.

*Annotation:* Based on a review of scientific literature sources, the article provides general information about sealing materials based on polymer adhesives and sealants.

**Ключевые слова:** клей, материал, герметик, полимеры, технология.

**Keywords:** glue, material, sealant, polymers, technology.

Применение различных пастообразных веществ природного происхождения, обладающих хорошей адгезией к твердой поверхности, для обеспечения герметичности соединения предметов бытового обихода, деталей, узлов и сосудов известно с глубокой древности. Смолы различных деревьев использовали для герметизации стыков между деревянными поверхностями в лодках и других судах. Начиная с 19 века в промышленности, стали использовать герметизирующие материалы на основе натурального каучука и некоторых природных смол, которые имели лучшую долговечность, но не обладали достаточной прочностью и не выдерживали высокого давления герметизируемой среды, имели невысокую теплостойкость. В 20 веке были разработаны синтетические клеи и герметики на основе термореактивных и термопластичных полимеров, а также эластомеров.

В зависимости от типа полимера, уровня адгезии к поверхности, прочности и жесткости герметизирующего слоя герметизирующие составы можно разделить на два типа: 1) клеи-герметики, образующие прочный и жесткий герметизирующий слой полимера; 2) герметики-эластомеры.

Клеи (адгезивы) – это композиции на основе веществ, способных соединять (склеивать) различные материалы благодаря образованию между их поверхностями и клеевой прослойкой прочной адгезионной связи [1, 2]. Клеи могут содержать также отвердители и добавки, модифицирующие свойства клеев и клеевых прослоек, например, наполнители, эластификаторы (флексibiliзаторы), пластификаторы, растворители и др.

Прочность клеевого соединения обусловлена адгезией соединяемых поверхностей с клеевой прослойкой, когезией последней и соединяемого материала, конструкцией соединительного шва. Склейвание включает следующие операции: приготовление клея; подготовка соединяемых поверхностей; нанесение на них клея (иногда с открытой выдержкой для удаления растворителя и заполнения рельефа); приведение поверхности в контакт; отверждение (или затвердевание) клея; контроль качества шва. Соединяемые поверхности подгоняют друг к другу и подвергают механической, физической или химической обработке для увеличения поверхности склейвания, а также ее очистки и активирования. Клеи наносят на поверхность вручную, например, кистью, валиком, шпателем, или механизированными способами, аналогичными используемым при нанесении лакокрасочных покрытий. Пленочные клеи вырезают по размеру склеиваемых участков и укладывают на них (предварительно поверхность подогревают или на поверхность наносится точками жидкий клей). Для фиксирования деталей, достижения более полного контакта между соединяемыми поверхностями и создания клеевой прослойки оптимальной толщины при склейвании создают давление. Оптимальное давление подбирают эмпирически.

По химической природе клеи разделяют на органические (они наиболее распространены) и неорганические (цементные, алюмофосфатные, керамические, силикатные, металлические клеи на основе легкоплавких металлов). По происхождению органические клеи подразделяют на природные (натуральные) и синтетические. В настоящее время клеи

природного происхождения (казеиновый, альбуминовый, рыбный, крахмальный и др.) имеют ограниченное применение, вследствие невысокой прочности и низкой атмосферо- и водостойкости клеевых соединений.

Основой синтетических клеев могут служить полимеры, олигомеры, мономеры или их смеси. При использовании синтетических клеев любого типа, в процессе формирования клеевого соединения происходит образование полимерного клеевого слоя, поэтому эти клеи относят к полимерным.

Полимерные клеи классифицируют по следующим основным признакам [3, 4, 5]: типу основного компонента клея; температуре склеивания; консистенции; по отношению к воде и агрессивным средам; по количеству упаковок компонентов клея; по назначению клея.

В зависимости от типа основного компонента клея (клеевой основы) различают следующие клеи:

- на основе термопластов (термопластичных полимеров);
- на основе реактопластов (термореактивных полимеров или олигомеров);
- на основе эластомеров (высокоэластичных полимеров, каучуков).

Термопластичные клеи могут быть в виде раствора и расплава. Клеи-растворы образуют клеевую пленку вследствие улетучивания из раствора воды или растворителя. Клеи-расплавы склеивают путем нанесения расплава на поверхность склеиваемых деталей и охлаждения деталей до температуры ниже температуры размягчения клея-расплава. Клеи на основе термопластичных полимеров, как правило, имеют большую молекулярную массу (выше 10000). При нагревании они размягчаются, теряют прочность и становятся вязкотекучими, а при охлаждении переходят в твердое состояние, практически без изменения первоначальных свойств. Группа клеев на основе термопластов включает поливинилхлоридные, перхлорвиниловые, поливинилацетатные, полиакрилатные, полиамидные, полистирольные, полиэтиленовые и др. клеи. Вследствие сравнительно невысокой прочности и

теплостойкости они обычно используются для несиловых соединений неметаллических материалов.

Реактопласты – это полимеры или олигомеры, которые в определенных условиях, например, при воздействии повышенной температуры, отвердителей, катализаторов, радиации и т.д., могут в результате протекания химических реакций отверждаться (сшиваться), превращаясь в трехмерные сетчатые полимеры. После окончания реакции отверждения реактопласты при нагревании не плавятся, в растворителях не растворяются, при высокой температуре (более 250 – 350 °С) разлагаются без плавления. К группе клеев на основе реактопластов относятся: фенолформальдегидные, мочевиноформальдегидные, эпоксидные, полиэфирные, полиуретановые, кремнийорганические и др. Обычно реактопласты обладают невысокой молекулярной массой, поэтому их называют олигомерами или смолами.

Клеи на основе эластомеров, преимущественно каучуков, обладают высокой эластичностью и служат главным образом для склеивания резиновых и кожаных деталей, а также резины с металлами.

Деление клеев по типу полимера довольно условное, о чем свидетельствует широкое распространение совмещенных клеев из терморезистивных смол и термопластичных полимеров, терморезистивных смол и эластомеров, и т.д. В качестве примера можно привести фенол-каучуковые и эпоксидно-каучуковые клеи, мочевино-поливинилацетатные и др.

По температуре склеивания терморезистивные клеи подразделяются на: клеи холодного отверждения (от 0 до 25 °С); с умеренной температурой отверждения (до 100 °С); горячего отверждения (от 100 до 250 °С). Как правило, клеи горячего отверждения образуют наиболее прочные и химически стойкие клеевые соединения. По консистенции клеи могут быть трех видов: жидкие (мономеры, растворы полимеров или жидкие олигомеры); пастообразные (растворы полимеров или жидкие олигомеры в смеси с наполнителями, тиксотропными добавками, загустителями и другими

компонентами); твердые (в виде пленки, прутка, гранул, порошка). По отношению к воде и агрессивным средам клеи разделяют на: неустойчивые (поливинилацетатные, поливинилспиртовые и др.); кратковременно устойчивые (мочевиноформальдегидные и др.); устойчивые (эпоксидные, фенолоформальдегидные, кремнийорганические и др.).

По числу упаковок, в которых клей поставляется потребителю, клеи подразделяются на 2 вида: 1) одноупаковочные, к ним относятся растворы термопластичных клеев, термореактивных олигомеров с функциональными группами или латентным («скрытым») отвердителем, способным отверждать клеи при повышенных температурах и неактивным при комнатной температуре; 2) двух- и многоупаковочные клеи - одну упаковку составляет олигомер с добавками (пластификатор, наполнитель и т.д.), другую - отвердитель или катализатор высокой активности. Обе упаковки смешиваются вместе непосредственно перед употреблением клея. Двух- и многоупаковочные клеи – это чаще всего реактопласты, время их жизнеспособности обычно невелико – от нескольких минут до 1 - 2 часов.

Следует заметить, что в литературе одно- и двухупаковочные клеи довольно часто называют «одно- и двухкомпонентными», что терминологически не вполне корректно, поскольку в состав одноупаковочного («однокомпонентного») термореактивного клея входят как минимум два компонента (клеевая основа и отвердитель), а чаще в состав клея включены и другие компоненты (ускоритель отверждения, наполнитель, модификатор и др.).

С точки зрения удобства технологии применения клея, для ремонта металлических деталей наиболее эффективно применение одноупаковочного термореактивного клея, не содержащего растворителя и имеющего вид пасты или твердого прутка, отверждающихся при умеренной (до 130 °С) температуре за 0,5 - 1 час. Применение этого типа клеев ограничивается необходимостью использовать нагревательные устройства.

По назначению клеи различают на конструкционные и неконструкционные. Конструкционные клеи образуют высокопрочные и долговечные клеевые соединения металлов, стеклопластиков, керамики, бетона, древесины, и т.п. Большинство конструкционных клеев на основе терморезактивных олигомеров и полимеров (как немодифицированных, так и модифицированных термопластами или каучуками) отверждают при повышенной температуре (170 – 200 °С), некоторые клеи – при комнатной или умеренно высокой температуре (80 – 130 °С). Неконструкционные клеи используют для склеивания неметаллических материалов, тканей, кожи, пленок и металлов между собой и в различных сочетаниях. Они образуют клеевые соединения сравнительно невысокой прочности и теплостойкости.

Клеи-герметики. В последние годы клеи-герметики все шире используются в качестве конструкционного герметизирующего материала. Отличительной особенностью клеев-герметиков от клеев других типов является их способность образовывать в процессе получения герметизирующего клеевого слоя непроницаемые, монолитные, прочные и достаточно жесткие полимерные материалы сетчатого строения, обладающие высокой адгезией к поверхности герметизируемых соединений. Основой для изготовления клеев-герметиков служат синтетические полимеры или олигомеры, имеющие в своем составе активные функциональные группы, способные под воздействием физических факторов (нагревание, радиация, свет) или при взаимодействии со сшивающим агентом (отвердителем) образовывать сетчатую структуру.

В настоящее время в машиностроении и технологии ремонта применяются синтетические клеи-герметики на основе эпоксидных и полиэфирных смол, полиуретанов, модифицированных фенолформальдегидных смол, синтетических каучуков, элементоорганических и других полимеров [6, 7, 8].

Клеи-герметики подразделяют на два вида – содержащие растворитель и без растворителя. В качестве основы клеев-герметиков, содержащих

растворитель, используют растворы или дисперсии фенолформальдегидных смол (или их различные модификации). Растворителем служат вода или органические растворители (этиловый спирт, ацетон и др.), а дисперсионной фазой в дисперсиях - вода. После улетучивания растворителя или воды, а затем отверждения (сшивания) фенолформальдегидной смолы при температуре 150 – 200 °С образуются пленки, обладающие высокими прочностными свойствами и хорошей адгезией к металлам, стойкостью к бензину, керосину, минеральным маслам. Основным недостатком клеев-герметиков этого вида является наличие воды или растворителя в составе клея. Клеевой герметизирующий шов, вследствие наличия в нем микрополостей и микротрещин, образующихся при испарении растворителя, а также воды, выделяющейся в процессе поликонденсации фенолформальдегидной смолы, не всегда обеспечивает высокую степень герметичности соединений. Другим недостатком является высокая температура отверждения фенолформальдегидной смолы и большая степень усадки полимерного слоя.

Указанные недостатки отсутствуют у клеев-герметиков, не содержащих растворителей, обладающих высокой адгезией и способных отверждаться без нагревания или при сравнительно невысоких температурах (80 – 180 °С). Наибольшее распространение получили клеи-герметики на основе эпоксидных олигомеров, полиэфирных смол и полиуретанов. Отверждение клеев происходит при протекании реакции полимеризации олигомеров или мономеров, входящих в их состав и, в отличие от поликонденсации, не сопровождается выделением побочных низкомолекулярных веществ. По окончании процесса отверждения образуется монолитный полимер, обладающий высокой когезионной прочностью. Процесс отверждения клея сопровождается незначительной усадкой. По своим характеристикам клеи-герметики данного типа наиболее полно соответствуют условиям эксплуатации БМП и технологического

оборудования предприятий сервиса, поэтому их применение для ремонта наиболее перспективно.

Синтетические герметики-эластомеры – это полимерные или олигомерные композиции в виде пасты, мастики или раствора, предназначенные для нанесения на какие-либо конструкции или введения в зазор между деталями, с целью обеспечения их непроницаемости в жидких или газообразных средах.

В технике герметики-эластомеры применяются для герметизации зазоров в заклепочных, сварных, болтовых и других механических соединений. Механическая прочность и жесткость герметичной конструкции обеспечиваются металлическими деталями. Высокие требования по адгезионной прочности к герметикам-эластомерам обычно не предъявляются. Адгезионная прочность при отслаивании герметизирующего слоя для большинства герметиков невелика и находится в пределах от 1 до 4 кН/м.

К герметикам-эластомерам предъявляют следующие требования: хорошая эластичность (относительное удлинение при растяжении не менее 150 %); достаточная когезионная прочность (прочность при разрыве не менее 1,0 – 1,5 МПа); атмосферо -, влаге -, тепло -, морозостойкость; устойчивость к действию рабочих сред; малая коррозионная активность по отношению к материалам, контактирующим с герметиком. По консистенции герметики-эластомеры представляют собой пасты, замазки, мастики или растворы в органических растворителях.

Герметики классифицируют по различным признакам: отношению к процессу вулканизации; типу исходного полимера; состоянию в момент эксплуатации (по упругим свойствам, жесткости и др.); уровню адгезии к поверхности; числу компонентов в условиях поставки; температурным условиям вулканизации (или отверждения); теплостойкости и стойкости к различным средам; методами нанесения; областям применения.

В зависимости от процессов, происходящих в герметиках-эластомерах после их использования, они подразделяются на три вида: вулканизирующиеся (отверждающиеся); невысыхающие (нетвердеющие); высыхающие.

Вулканизирующиеся герметики представляют собой терморезистивные материалы, которые под действием тепла, влаги или специальных химических веществ (вулканизирующих агентов), вводимых непосредственно перед применением, подвергаются необратимым физико-химическим изменениям, т. е. вулканизируются, переходя из вязкого пластического состояния в эластичное резиноподобное практически без усадки. В процессе вулканизации возникают поперечные связи между макромолекулами каучука и образуется редкосетчатый полимер. Основой для вулканизирующихся герметиков служат низкомолекулярные жидкие бифункциональные каучуки (олигомерные каучуки) с концевыми реакционноспособными группами OH, SH, COOH, Cl, NCO и др. Такие герметики вулканизируются, как правило, при комнатной температуре. По консистенции это жидкотекучие или пастообразные вещества, не содержащие растворителей. Для изготовления герметиков вулканизирующегося типа используют полисульфидные низкомолекулярные каучуки (жидкие тиоколы), силоксановый и фторсилоксановый низкомолекулярные каучуки [9] и бифункциональные олигомерные углеводородные каучуки.

Невысыхающие герметики – это термопластичные материалы, которые размягчаются при нагревании при определенной температуре и переходят в вязкотекучее состояние. При охлаждении они затвердевают. В процессе эксплуатации эти герметики в пластическом или пластоэластическом состоянии применяются для герметизации разъемных и подвергающихся периодическому демонтажу соединений. В качестве основы герметиков используют высокомолекулярные и низкомолекулярные каучуки с низкой непредельностью (ненасыщенностью) или полностью насыщенные (не содержащие двойных связей) – полиизобутиленовый, этилен-пропиленовый, бутилкаучук.

Высыхающие герметики представляют собой растворы резиновых смесей определенного состава в органических растворителях и относятся к термопластичным материалам, однако, в отличие от невысыхающих, они в процессе эксплуатации находятся в эластическом состоянии. До момента использования герметики этой группы находятся в жидком состоянии, но после нанесения на поверхность и улетучивания растворителя становятся эластичными, резиноподобными. Также герметики получают на основе высокомолекулярных вулканизирующихся синтетических каучуков-бутадиенстирольных, бутадиен-нитрильных, хлоропреновых, карбоксилсодержащих, а также некоторых невулканизирующихся каучуков-термоэластопластов (блок-сополимеров бутадиена и стирола), полиуретанов в сочетании с фенолформальдегидными, инденкулароновыми, терпеновыми и другими смолами.

Герметики-эластомеры используют в машиностроении для герметизации деталей, узлов, приборов, аппаратов и машин, на которые действует какая-либо газообразная или жидкая среда под сравнительно невысоким давлением. Например, герметики на основе полисульфидов и полиорганосилоксанов применяют для обеспечения герметичности кабин самолетов, автомобилей, отсеков судов, приборов в радиоэлектронике, трубопроводов низкого давления в канализационных системах. Герметики на основе полиуретанов широко используют в строительстве для герметизации стыков панелей, окон, дверей.

Основным достоинством герметиков-эластомеров является их хорошая эластичность, что позволяет их применять для герметизации соединений, подвергающихся при эксплуатации значительным деформациям и тепловым ударам. Недостатками герметиков на основе эластомеров являются: низкая адгезия к поверхности субстрата, сравнительно невысокая когезионная (т.е. конструкционная) прочность, способность течь под действием высоких нагрузок (хладотекучесть), недостаточная химическая стойкость к действию

агрессивной среды и растворителей. Эти недостатки являются следствием линейного или редкосетчатого строения полимерной основы герметиков.

Герметики-эластомеры широко применяют при ремонте зданий и сооружений, различного оборудования, машин и приборов для восстановления герметичности трещин, зазоров и стыков. Вследствие вышеприведенных недостатков в качестве самостоятельного герметизирующего средства герметики-эластомеры могут использоваться только для ремонта деталей и агрегатов, не испытывающих значительного воздействия давления газов или жидкостей и других механических нагрузок.

Для восстановления герметичности в деталях и агрегатах, работающих под повышенным давлением герметизируемой среды, герметики на основе эластомеров используют только в качестве герметизирующего вещества для заполнения зазора в уплотнениях, обладающих высокой собственной механической прочностью, и в которых герметик выступает в качестве уплотняющей прокладки.

Таким образом, можно сделать вывод, что использовать герметики-эластомеры для восстановления герметичности при ремонте оборудования, работающего под повышенным давлением герметизируемой среды, в качестве самостоятельного конструкционного герметизирующего материала, невозможно или нецелесообразно.

## ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1.Петрова, А.П. Клеящие материалы. Справочник [Текст] / А.П. Петрова – М.: ЗАО «Редакция журнала «Каучук и резина», 2002. – 196 с.
- 2.Кейгл, Ч. Клеевые соединения [Текст] / Ч. Кейгл; пер.с англ. -М.: Мир, 1971.- 295 с.
- 3.Строганов, В.Ф. Технология соединения трубопроводов [Текст]/ В.Ф. Строганов, Д.Е. Страхов, И.В. Строганов, К.П. Алексеев // Клеи. Герметики. Технологии. М.: Наука и технологии.- 2005. № 4,– С. 18 – 20.
- 4.Ковачич, Л. Склеивание металлов и пластмасс: пер.со словац. [Текст] / Л. Ковачич, Под ред .А.С Фрейдина. - М.: Химия, 1985. - 240 с.
- 5.Кардашов, Д.А. Конструкционные клеи [Текст] / Д.А. Кардашов. -М.: Химия, 1989. - 464 с.
6. Клеи и герметики [Текст]/ под. ред. Д.А. Кардашева – М.: Химия, 1988. - 200 с.
- 7.Протасов, В.Н. Применение клеевых соединений при сооружении и ремонте технологических трубопроводов [Текст] / В.Н. Протасов, Я.М Кершембаум, А.И Алашев. - М.: ЦНИИГЭнефтехим, 1972. - 44 с.
- 8.Кардашов, Д.А. Конструкционные клеи [Текст] / Д.А. Кардашов. -М.: Химия, 1989. - 464 с.
- 9.Щетц, М. Силоксановый каучук [Текст]/ М. Щетц; пер. с чешск. Л., Химия 1995. - 192 с.