

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ СОЗДАНИЯ КЛЕЕВЫХ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Л.Р. Люсова, В.А. Глаголев

Изучена зависимость свойств клеевых эластомерных композиций от молекулярных характеристик их полимерной основы и содержания промотора адгезия – хинолового эфира.

Одной из серьезных задач, стоящих перед отечественной промышленностью, является задача существенного повышения технического уровня и качества машин, оборудования, приборов, строительных материалов, предметов домашнего обихода, а также модернизации технологических процессов их производства. Решение её самым тесным образом связано с проблемой повышения адгезионной прочности резинометаллических, резинотекстильных композитов, соединений типа резина – бетон, резина – дерево, резина – кожа и т.п., а также улучшения их эксплуатационных свойств. Современная техника предъявляет к клеям и клеевым соединениям разнообразные и все более ужесточающиеся требования. Несмотря на то, что вопросам адгезии традиционно уделяется довольно пристальное внимание, в теоретическом плане остается немало нерешенных проблем, связанных, главным образом, с отрывом теории от практики.

Особенно остро проблема создания современных эластомерных композиционных материалов заявила о себе в последние годы, в связи с изменением ситуации в стране, когда за рубежом оказались ведущие школы прикладной адгезии, а в России практически разрушены научные отраслевые институты, традиционно занимавшиеся данным вопросом.

Решение проблемы создания новых композиционных клеящих материалов лежит в данное время в России в плоскости изыскания их внутренних резервов, которые еще далеко не исчерпаны.

Полученные нами закономерности позволяют не только устанавливать связь между молекулярно-массовыми характе-

ристиками эластомеров и их адгезионными свойствами, но и предлагают реальные пути направленного изменения процессов на границе раздела адгезив – субстрат и в самом клее, которые дают возможность решить широкий круг проблем по созданию новых эластомерных клеевых композиций с заданными свойствами. В статье изложены некоторые из полученных авторами результатов.

До настоящего времени отсутствуют однозначные представления о зависимости адгезионных свойств полимеров от их молекулярных характеристик, поэтому создание клеев с комплексом заранее заданных свойств до сих пор остается не до конца решенной проблемой. Однако не вызывает сомнения, что одним из определяющих факторов, влияющих на прочность клеевых соединений, является молекулярная масса полимерной основы клеев. Зависимость адгезионных свойств от молекулярной массы адгезивов изучена недостаточно, особенно в прикладном плане. Считалось, что полимеры с небольшой молекулярной массой обладают хорошими адгезионными свойствами, но низкой когезионной прочностью. В реальных адгезионных системах адгезионная прочность обуславливается совместным действием адгезионных и когезионных сил, действие которых далеко не всегда симбатно.

Влияние молекулярной массы полимеров на их аутогезию изучалось у нас в стране еще С.С. Воюцким [1]. Экстремальная зависимость аутогезии от молекулярной массы полимера была обнаружена в работах Форбса и Мак-Леода [2]. Большое внимание изучению зависимости прочности адгезионных

соединений от молекулярной массы полимерной основы различных клеев уделял Д.А. Кардашов, который всегда подчеркивал важность подобных работ и индивидуальность этой зависимости для разных полимеров [3]. Нами изучено влияние молекулярной массы хлорированных эластомеров как основы клеев для крепления резины к металлу в процессе вулканизации и таких широко используемых в качестве полимерной основы клеев «холодного» отверждения эластомеров, как хлоропреновый (ПХ) и натуральный каучук (НК), на их адгезионные свойства.

Наиболее подробно рассмотрено влияние молекулярной массы на адгезионные свойства хлоркаучуков – хлорированных полихлоропрена, натурального и синтетического полиизопрена. Последние являются в течение многих лет основой целой группы клеевых композиций для крепления резины к металлу при вулканизации и ряда лакокрасочных материалов. Немногочисленные данные, приводимые в литературе о влиянии молекулярной массы на адгезионные свойства указанных полимеров, часто противоречивы. Наиболее правильным подходом к данной проблеме является изучение адгезионных характеристик фракционированных полимеров. С целью определения молекулярно-массового распределения полимеров и получения образцов с узким молекулярно-массовым распределением для

последующего изготовления и изучения клеев их фракционировали дробным осаждением из бензольных растворов: полихлоропрена – метанолом, хлоркаучуков – по разработанной методике н-гептаном.

Как видно из рис. 1, с увеличением молекулярной массы хлорнаирита до 12 тысяч прочность клеевых соединений растет. Причем резинометаллические образцы в этой области разрушаются частично по клеевой пленке, что свидетельствует о ее недостаточной прочности и подтверждается результатами определения прочности самих клеевых пленок.

Рекомендуемой молекулярной массой для хлорнаирита, применяемого в клеях для крепления резины к металлу при вулканизации, можно считать 12-20 тысяч, а для хлорированных НК и СКИ-3 – 70-100 тысяч. Экстремальную зависимость адгезионной прочности от молекулярной массы полимера можно объяснить тем, что при низких значениях молекулярной массы (зависящей от природы полимера) в нем имеется большое количество концов макромолекул, способных диффундировать через зону контакта, что дополнительно облегчается уменьшением вязкости полимера. Кроме того, увеличение подвижности молекул вследствие уменьшения их размеров способствует образованию более полного молекулярного контакта между адгезивом и субстратом. Однако когезионная прочность при этом низкая, что приводит к уменьшению адгезионной прочности.

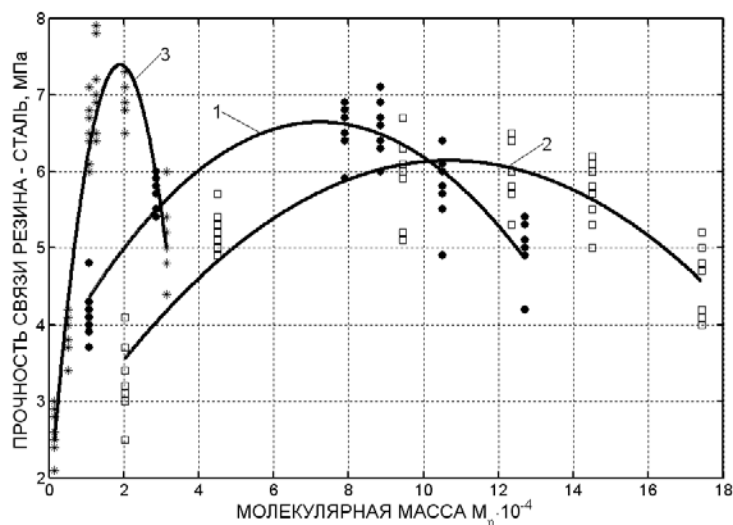


Рис.1. Зависимость прочности связи резины из СКИ-3 – сталь от молекулярной массы хлоркаучуков: 1 – хлорированный НК; 2 – хлорированный СКИ-3; 3 – хлорированный наирит.

Для крепления к металлу резин из неполярных каучуков широко применяется адгезионная система хлоркаучук – эластомер, в качестве которого много лет успешно применялся бутадиен-метилвинилпиридиновый каучук – СКМВП [4]. Прочность связи, полученная с помощью указанной адгезионной системы, также в значительной степени определяется не только молекулярной массой хлоркаучука,

но и молекулярной массой СКМВП.

На основании результатов многочисленных экспериментов, подтверждающих представление о необходимости обеспечивать в клеевой пленке баланс адгезионно-когезионных свойств, а также теоретических представлений об адгезии полимеров было предложено применение в клеях смесей высоко- и низкомолекулярных эластомеров, в частности, СКМВП (рис. 2).

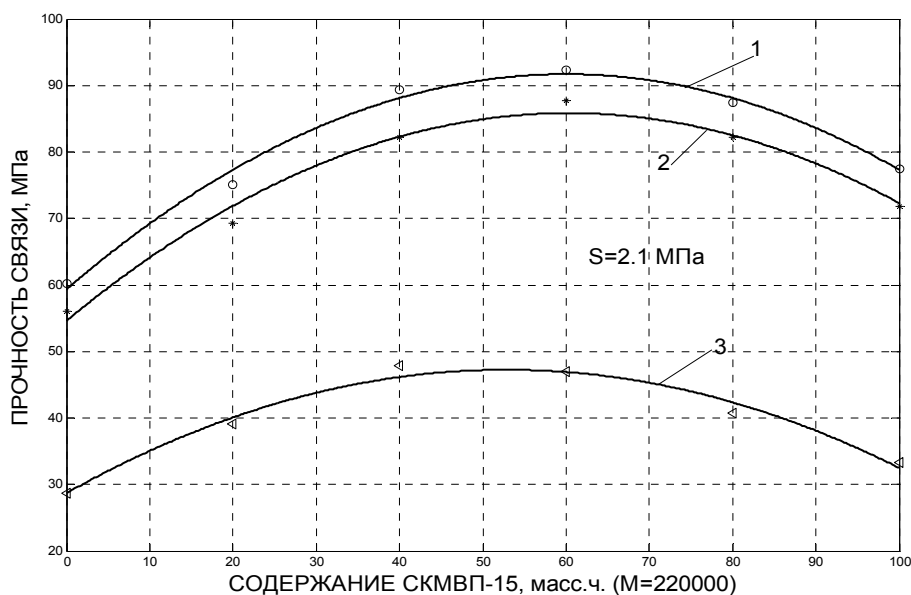


Рис. 2. Зависимость прочности связи резины на основе СКМВП-15 со сталью от содержания в клеях из хлорнаирита (60%) и смеси высоко- и низкомолекулярного СКМВП-15 (40%) высокомолекулярного СКМВП-15. Растворитель в клеях: 1 – толуол; 2 – этилацетат (60%) и нефрас (40%); 3 – хлороформ.

Установлено, что прочность крепления резины к металлу клеями из хлорнаирита можно повысить на 40-45% путем введения в них в оптимальном соотношении низко- и высокомолекулярных МВП - каучуков, которое определяется не только типом хлоркаучука и СКМВП, но и в значительной мере типом растворителя в клеях.

С использованием данной концепции была разработана технология изготовления клеев из НК, заключающаяся в применении натуральных каучуков с различной степенью пластикации. Для определения степени пластикации, а реально – молекулярных масс НК (RSS-1) и их соотношений, позволяющих получить более высокий уровень адгезионной прочности, был построен следующий контурный график (рис. 3).

Совмещение пластикатов с определенным соотношением молекулярных масс, зависящим от типа НК, позволяет не только регулировать технологические свойства клеев, но и достигать более высоких уровней адгезионных показателей (на 20-25%).

В настоящее время все более жесткие требования к клеевым соединениям диктуют необходимость применения в клеях модифицирующих добавок, улучшающих, как адгезионные, так и эксплуатационные характеристики. Модификация адгезионного соединения применяется для повышения уровня физического и химического взаимодействия клеевой пленки с субстратом, а часто и для ее структурирования.



Рис. 3. Влияние соотношения НК с различными молекулярными массами на прочность связи ткань-ткань.

Фундаментальные исследования, проведенные Б.А. Догадкиным и его школой, послужили базой для нового научного направления — модификации эластомеров, являющейся в настоящее время одним из основных путей совершенствования композиционных материалов [5].

Нами предложены и изучены хиноловые эфиры в качестве эффективного промотора адгезии в клеях как «холодного», так и «горячего» отверждения на основе различных эластомеров. Они являются бифункциональными соединениями и действуют не только как высокоэффективный промотор адгезии, но и как вулканизирующий агент высокой активности, повышающий прочность клеевой пленки. Одним из дополнительных аргументов в пользу выбора данного класса веществ является их хорошая растворимость в растворителях, используемых в производстве эластомерных клеев. В качестве промоторов адгезии были исследованы хиноловые эфиры ЭХ-1 (ТУ 84-415-38-73) и ЭХ-10 (ТУ 84-415-72-78), отличающиеся заместителями. Это — продукты взаимодействия пространственно-затрудненных фенолов и хинондиоксимов, одним из продуктов распада которых при

термическом воздействии является п-динитрозобензол (ПДНБ), известный как эффективный промотор адгезии клеев из галогенсодержащих полимеров.

Установлено промотирующее адгезионные процессы и структурирующее действие хиноловых эфиров в клеях «горячего» отверждения на основе хлоркаучуков, а также в клеевых композициях «холодного» отверждения на основе натурального и синтетического полиизопренов, бутадиен-нитрильного каучука, полихлоропрена и смеси его с этиленпропиленовым каучуком, диен-винилароматических термоэластопластов. Так, например, показано (рис. 4), что применение в клеях из хлорнаирита 4-6 масс. ч. хинолового эфира ЭХ-1 позволяет повысить адгезионную прочность клеевых соединений резин из СКИ-3 и СКН-26 более, чем в 2 раза (до 6 – 9 МПа).

Показана более высокая активность хинолового эфира ЭХ-1 по сравнению с хиноловым эфиром ЭХ-10, причем эта тенденция характерна для различных клеев, что вполне согласуется с известными данными о меньшей реакционной способности ЭХ-10, связанной с введением алкильных заместителей в п-бензохинондиоксимное звено эфира.

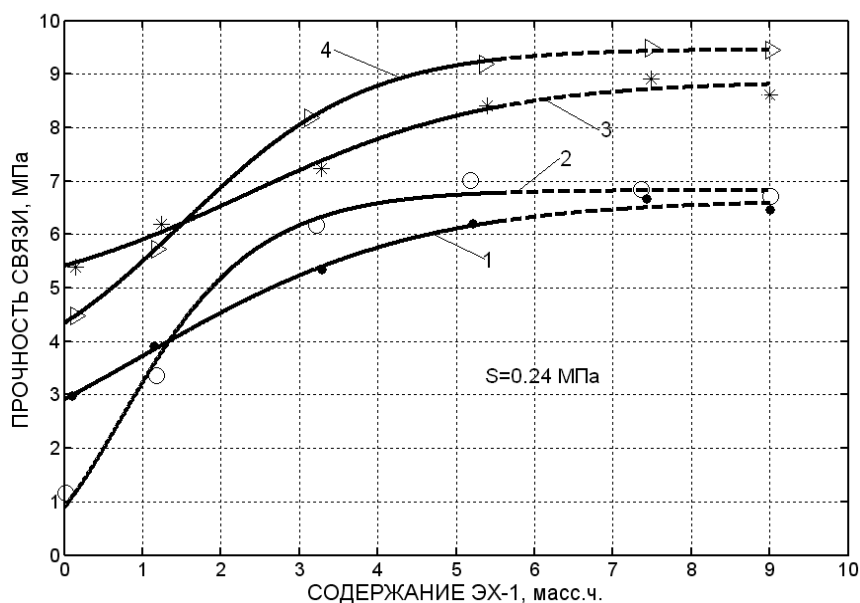


Рис. 4. Зависимость прочности связи резины из СКИ-3 (1, 3) и СКН-26 (2, 4) со сталью от содержания ЭХ-1 в клее: 1, 2 – до термообработки; 3, 4 – после термического старения (140°C, 6 часов); --- разрушение по резине.

Использование хинолового эфира в клеевых композициях на основе термоэластопласта ДСТ-30Р в качестве эффективного модификатора для направленного регулирования их технологических и адгезионных свойств позволило создать обувные клеи, существенно превосходящие по комплексу адгезионных и эксплуатационных характеристик клеи на основе полихлоропрена.

Важно, что применение в клеях

хиноловых эфиров приводит к существенному увеличению теплоустойчивости клеевых соединений, что указывает на образование химических связей между адгезивом и субстратом.

Чрезвычайно эффективным оказался хиноловый эфир в адгезионных композициях на основе смеси полимеров, в частности, из хлоропренового и этиленпропиленового каучуков (СКЭПТ), предложенной как основа защитно-герметизирующих клеящих мастик.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Воюцкий, С.С. Аутогезия и адгезия высокополимеров / С.С. Воюцкий. – М.: Ростехиздат, 1960. – 244 с.
2. Forbes, W. G. Dependence of tack strength on molecular properties / W. G. Forbes, Mc. L.A. Leod L.A. // Rubber Chem. And Technol. – 1959. – Vol. 32, № 1. – P. 48–66.
3. Кардашов, Д.А. Синтетические клеи / Д.А. Кардашов. – М.: Химия, 1968. – 592 с.
4. Кошелев, Ф.Ф. Крепление резины к стали клеями на основе хлорнаирита / Ф.Ф. Кошелев, Н.С. Ильин, В.А. Глаголев // Вестник технической и экономической информации. – М.: НИИТЭХИМ. – 1961. – №9. – С. 55–58.
5. Титорский, И.А. Химическая модификация эластомеров / И.А. Титорский, Е.Э. Потапов, А.Г. Шварц. – М.: Химия, 1993. – 304 с.
6. А.С. 1557152 СССР, МКИ⁵ С 09 J 111/00. Адгезионная композиция / В.А. Глаголев [и др.] (СССР). – 4309204/23 – 05; заявлено 25. 09.87; опубл. 15.04.9. Бюл. № 14. 3 с.