

О ВЫБОРЕ РАСТВОРИТЕЛЯ ДЛЯ КЛЕЕВ НА ОСНОВЕ ИЗОПРЕН-СТИРОЛЬНЫХ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТОВ

Л.Р. Люсова, заведующий кафедрой, А.Ю. Селина, аспирант
М.В. Хлюстина, магистр, Ю.А. Наумова, доцент, *С.Г. Карпова,
старший научный сотрудник

кафедра Химии и технологии переработки эластомеров им. Ф.Ф. Кошелева
МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

*Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва, 119334 Россия
e-mail: mkhly@mail.ru

Изучены разбавленные и концентрированные растворы изопрен-стирольных термоэластопластов в органических летучих растворителях различной природы и пленки, сформированные из них. Показано влияние растворителя на комплекс технологических и эксплуатационных свойств клеевых композиций.
Ключевые слова: термоэластопласт, растворитель, растворы полимеров, клей, изопрен, стирол.

Введение

Практический интерес, возникший к применению различных типов адгезионных материалов в XX веке, значительно вырос в XXI. Среди применяемых в настоящее время адгезивов около 20% составляют растворные клеи. Несмотря на настойчивые требования со стороны экологов сократить их применение, рост производства растворных клеев только в Западной Европе составляет в среднем около 5% [1]. Это обусловлено невозможностью использования водных дисперсий в ряде технологических процессов, а также в определенных климатических зонах, а зачастую и экономическими соображениями – иногда водные клеи менее технологичны и дороже растворных.

В последнее время все большее применение находят растворные клеи на основе винил-ароматических термоэластопластов (ТЭП). Но если клеи на основе бутадиен-стирольных ТЭП довольно широко описаны в литературе [2], то сведений о клеях на основе изопрен-стирольных термоэластопластов (ИСТЭП) сравнительно мало и они носят, как правило, чисто описательный характер [1].

Важнейшим компонентом в рецептуре растворных клеев является растворитель – он оказывает сильное влияние на структуру и свойства, как самих растворов, так и клеевых пленок, сформированных из них [3, 4]. Выбор растворителей для клеев на основе винил-ароматических термоэластопластов представляет собой довольно сложную задачу, так как они состоят из двух блоков. И, чаще всего, растворитель оказывается «хорошим» лишь для какого-нибудь одного блока, а для другого – осадителем [5], так для ИСТЭП этилацетат является хорошим для полистирольных блоков, а для полиизопреновых – осадителем. Поэтому целесообразно использовать многокомпонентные системы растворителей, в состав которых могут входить не только растворители для полимера, но и вещества, не растворяющие его или вызывающие его набухание [4].

Объекты исследования

В качестве объекта исследования выступали разбавленные и концентрированные растворы ИСПЭП в органических летучих растворителях, пленки, сформированные из них и клеевые композиции. В качестве ИСТЭП были выбраны отечественный и зарубежный марки – ИСТ-20 и Kraton 1161, представленные на российском рынке и рекомендованные для применения в адгезионных композициях.

Растворителями служили – толуол (Т) (ГОСТ 14710-78), а также бинарные системы, содержащие органические жидкости, вызывающие набухание и нерастворяющие полимер – этилацетат (ЭА) (ГОСТ 8992-78) и нефрас С 2 80/120 (Н) (ТУ 38.401-67-108-92) в соотношении (% мас.) ЭА:Н=50:50 и ЭА:Н=90:10.

Методы исследования

Вязкозиметрические исследования разбавленных растворов проводили с использованием капиллярного вискозиметра Оствальда (ГОСТ 18249-72). Реологическое поведение концентрированных растворов оценивали по величине условной вязкости на вискозиметре ВЗ-246 (ГОСТ 8420). Кинетику испарения смесевых растворителей при формировании полимерной пленки определяли на газовом хроматомасс-спектрометре Shimadzu GCMS-QP 2010 Ultra. Исследование динамики молекулярной подвижности определяли методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Исследование физико-механических свойств пленок (ГОСТ 270-75) проводили на разрывном электромеханическом испытательном комплексе компании Instron модели 3345. Адгезионные свойства ИСТЭП оценивали при испытании образцов на прочность связи резина-резина при расслаивании (ГОСТ 6768-75). Клейкость клеевых композиций определяли на приборе Tel-tack марки ТТ-1 фирмы Монсанто. Липкость клеевых пленок оценивали стандартным методом испытания липких лент на приборе Roll-ball.

Результаты и их обсуждение

Выбор полимерной основы клеевой композиции осуществляли по значениям клейкости широко представленных на российском рынке винил-ароматических термоэластопластов [2, 6]. Среди них несомненное преимущество имели изопрен-стирольные термоэластопласты – ИСТ-20 и Kraton 1161, обладающие высокой клейкостью. Сравнительный анализ отечественного и зарубежного марок изопрен-стирольных термоэластопластов показал, что по основным физико-механическим и адгезионным характеристикам Kraton 1161 превосходит ИСТ-20 по всему комплексу показателей, что и обусловило выбор Kraton 1161 для дальнейших исследований.

В настоящее время известно влияние растворителя на свойства сформованных из растворов полимерных материалов [3–5]. В то же время сведения о влиянии природы растворителей на свойства ИСТЭП крайне скудны.

Результаты изучения влияния природы растворителей на комплекс технологических и эксплуатационных свойств клеевых композиций на основе ИСТЭП приведены в таблице.

Интерпретацию полученных результатов проводили с позиций термодинамического качества применяемых растворителей. Качественную оценку термодинамического сродства растворителей к

изопрен-стирольному термоэластопласту проводили согласно значениям характеристической вязкости разбавленных растворов. Отличные значения характеристической вязкости растворов полимеров обусловлены тем, что в различных растворителях молекулярные клубки имеют неодинаковые размеры. В хороших растворителях клубки гибкоцепных полимеров набухают больше, чем в плохих, поэтому в хороших растворителях характеристическая вязкость больше. Очень жесткие цепи, даже в разбавленных растворах в клубки не сворачиваются и в различных растворителях имеют близкие формы и размеры.

Согласно сказанному можно сделать вывод, что на величину характеристической вязкости растворов изопрен-стирольных термоэластопластов в большей степени оказывает влияние изменения качества растворителя по отношению к изопреновым блокам. Таким образом, у растворов Kraton 1161 в толуоле, который является хорошим растворителем для обоих блоков, наблюдаются большие значения характеристической вязкости. С ухудшением термодинамического качества смесевых растворителей по отношению к полиизопреновым блокам (ПИ) значения характеристической вязкости уменьшаются, а сами молекулы полиизопреновых блоков начинают «сворачиваться».

Влияние типа растворителя на свойства растворов и клеевых пленок из Kraton 1161

Показатели	Тип растворителя		
	толуол	ЭА:Н 1:1	ЭА:Н 9:1
Характеристическая вязкость, дл/г	1.09	0.83	0.43
Условная вязкость 15% / 25% растворов, с	14.0 / 100.7	10.7 / 65.3	14.9 / 143.7
Условная прочность пленок при разрыве, МПа	25.8	22.9	16.4
Прочность связи резина-резина, кН/м	2.1	1.9	1.6
Клейкость без термоактивации, кПа	32	38	40
Клейкость с термоактивацией, кПа	78	76	74
Время корреляции вращения зонда $\cdot 10^{10}$, с	2.2	2.8	3.1
Липкость, см	12	8.1	17.6

Реологическое поведение концентрированных растворов оценивали по величине условной вязкости. Вязкость является очень важным технологическим показателем клеев и зависит от многих факторов, в том числе от природы и состава растворителя. Высокая вязкость растворов приводит к ухудшению условий смачиваемости и растекания клея по поверхности субстрата, тем самым создавая неудобства при нанесении клея на соединяемые поверхности. Низкая вязкость клеевых растворов делает их более технологичными при переработке, обеспечивая необходимую смачиваемость поверхности субстрата.

В области невысоких концентраций – до 15% – условная вязкость растворов существенно не различается, что обусловлено низким уровнем взаимодействий «полимер-полимер». При дальнейшем увеличении концентрации растворов

наблюдается значительное возрастание условной вязкости растворов, где в качестве растворителя использовалась смесь ЭА:Н в соотношении 9:1, которое объясняется «разрыхлением» ПС-блоков в хорошем для него растворителе ЭА, и, напротив «поджатием» ПИ-блоков с образованием ассоциатов [6].

Летучесть является одним из важнейших характеристик растворителей. От этого показателя зависит не только продолжительность формирования клеевого соединения и способность его наноситься тем или иным методом, но и свойства клеевого соединения. Чрезмерно высокая летучесть может привести к дефектам пленки, а низкая летучесть способствует удерживанию большого количества растворителя, что существенно сказывается на эксплуатационных свойствах. Поэтому при разработке и применении адгезионных материалов необходимо

учитывать летучесть растворителей и влияние на нее различных факторов.

На практике очень редко используются индивидуальные растворители – это обусловлено как экономическими соображениями, так и технологическими требованиями. И поэтому, при составлении рецептуры клеевой композиции часто используют смеси растворителей. Они обычно обладают разной летучестью компонентов, и в процессе формирования пленки меняет свой состав. При этом очень важно, чтобы хороший растворитель, входящий в состав системы, имел минимальную летучесть, то есть испарялся последним [2–5].

Кинетика удаления растворителя во многом определяет условия формирования структуры получаемых пленок. С помощью газовой хроматографии была изучена кинетика испарения растворителей из растворов Kraton 1161. В растворе, где в качестве растворителя использовали смесь этилацетата с гептаном в соотношении 1:1, при испарении быстрее всего из системы удаляется этилацетат. Таким образом, конечная структура пленки формируется из хорошего растворителя для ПИ-блоков (нефраса), что

согласуется с данными по кинетике испарения индивидуальных растворителей. В бинарной системе растворителей ЭА:Н = 9:1 при испарении происходит иное изменение состава растворителей, не согласующееся с кинетикой испарения индивидуальных растворителей. В начальный период уменьшается количество ЭА, но в последующий период его становится все больше в системе, что по нашему мнению, связано с образованием сольватов (рис. 1).

Свойства полученных из растворов полимерных пленок, в том числе когезионные и адгезионные, в значительной мере определяются характером взаимодействия полимера с растворителем, так как после удаления растворителя в пленках сохраняется структура, образующаяся в растворе [3, 4].

Динамику молекулярных движений исследовали методом электронного парамагнитного резонанса. Наименьшим временем корреляции вращения зонда, а, следовательно, большей подвижностью молекулярных цепей обладают образцы Kraton 1161, в которых в качестве растворителя был взят толуол.

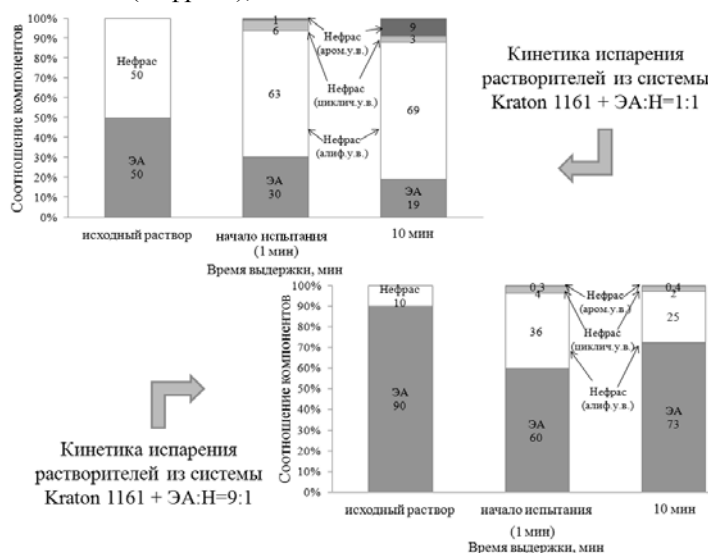


Рис. 1. Кинетика испарения растворителя, определенная при помощи газовой хроматографии.

Физико-механические исследования пленок, сформированных из растворов ИСТЭП, показали, что наибольшей условной прочностью обладают пленки, полученные из толуола. Это можно объяснить тем, что применение «хорошего» растворителя (толуола) для обоих блоков ИСТЭП обуславливает регулярное расположение сферических ПС-доменов в ПИ-матрице в шахматном порядке при четко выраженном фазовом разделении. Пленки из смеси растворителей ЭА : Н имеют меньшие показатели.

Наибольшей прочностью связи резина-резина обладают пленки, полученные из растворов в толуоле, тогда как пленки из смеси растворителей ЭА:Н с соотношением компонентов 9:1 и 1:1 имеют меньшие показатели (таблица).

Наибольшей конфекционной клейкостью при неполном удалении растворителя обладают образцы при использовании клеев на основе Kraton 1161 в смеси растворителей ЭА:Н=9:1. Это объясняется тем, что при соединении двух образцов с нанесенным липким слоем при неполностью испарившемся растворителе, мы приводим в контакт, по сути, два раствора, поэтому клейкость будет обеспечиваться за счет увеличения числа контактов однородных макромолекул ПИ-блоков в плохом для него растворителе – ЭА.

Наибольшей клейкостью с термоактивацией обладает композиция, в которой в качестве растворителя использовали толуол, так как в ней клубки ПИ фазы под влиянием хорошего растворителя более рыхлые, обеспечивая тем

самым хорошие условия для полноты межфазного контакта. Развернутость полистирольной (ПС) фазы в системе растворителей, где больше хорошего растворителя для ПС, то есть ЭА, напротив, приводит к затруднению контакта гибких эластомерных цепей с субстратом. Это состояние фаз подтверждается значениями времени корреляции вращения зонда в пленках. Большей клейкостью обладают пленки с большей подвижностью молекулярных цепей.

Наибольшей липкостью после высыхания обладают пленки, полученные из смеси растворителей ЭА:Н=1:1. Важно то, что эти пленки сохраняют высокую остаточную липкость (таблица). Это говорит о том, что данная клеевая композиция может относиться к липким клеям. Высокая липкость разработанной системы обусловлена следующими факторами:

- концентрированные растворы имеют наименьшую условную вязкость, тем самым обеспечивая необходимую смачиваемость адгезивом поверхности субстрата;
- при испарении растворителя конечная структура пленки формируется из хорошего растворителя для ПИ-блоков, макромолекулы которых находятся в более развернутом состоянии; они становятся более рыхлыми, увеличивая тем самым площадь контактов с субстратом;
- растворитель обеспечивает выход на поверхность цис-1,4-структуры ПИ, которые

обладают большей подвижностью и создают благоприятные условия диффузии макромолекул в поры и в межмолекулярное пространство субстрата, а также обеспечивают проникновение макромолекулы в поры и межмолекулярное пространство субстрата;

- в клеевых пленках молекулярные цепи обладают большой подвижностью.

Заключение

Таким образом, для получения клеевых композиций на основе ИСТЭП с оптимальным комплексом эксплуатационных свойств, как адгезионных, так и когезионных, следует рекомендовать хороший растворитель для обоих блоков – толуол. Однако он все реже применяется в производстве промышленных клеев, что заставляет производителей заменять его комбинациями растворителей, среди которых большое распространение получила смесь этилацетата с нефрасом. Было показано, что увеличение содержания в ней хорошего растворителя для полиизопреновых блоков (нефрас) положительно сказывается на адгезионных характеристиках растворных адгезионных композиций.

Работа выполнена при финансовой поддержке и в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры России» на 2009–2013 гг. Соглашение №14.В37.21.0291 от 30.07.12.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Холден Д., Крихельдорф Х.Р., Куирк Р.П. Термоэластопласты: пер. с англ. / под ред. Б.Л. Смирнова – СПб.: ЦОП «Профессия», 2011. 720 с.
2. Дорохова Т.Н., Люсова Л.Р., Попов А.А., Шибряева Л.С., Карпова С.Г. Исследование физико-химических свойств и структурных параметров диен-винилароматических термоэластопластов как полимерной основы адгезионных композиций // Клеи. Герметики. Технологии. 2012. № 2. С. 22–26.
3. Крохина Л.С., Кулезнев В.Н., Люсова Л.Р., Глаголев В.А. Влияние растворителя на взаимодействие полимеров в растворе и свойства получаемых пленок // Высокомолек. соед. 1976. Т. 18. № 3. С. 663–667.
4. Наумова Ю.А. Синергические системы растворителей для адгезионных композиций на основе хлоропеновых каучуков: дис. ...канд. техн. наук. – М., 2001. 205 с.
5. Филимонов А.В. Адгезионные композиции на основе винилароматических термоэластопластов: дис. ...канд. техн. наук. – М., 1996. 124 с.
6. Люсова Л.Р., Селина А.Ю., Хлюстина М.В., Наумова Ю.А., Карпова С.Г. Исследование влияния растворителей на свойства клеевых композиций на основе изопрен-стирольных термоэластопластов // Промышленное применение и использование эластомеров. 2013. № 2. С. 46–49.

THE CHOICE OF SOLVENT FOR ADHESIVES BASED ON STYRENE-ISOPRENE THERMOPLASTIC ELASTOMERS

**L.R. Lyusova, A.Y. Selina, M.V. Khlyustina, Yu.A. Naumova,
*S.G. Karpova**

M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119571 Russia

**N.M. Emanuel Institute of Biochemical Physics RAS, Moscow, 119334 Russia*

@ Corresponding author e-mail: mkhly@mail.ru

In this paper concentrated and dilute solutions of a styrene-isoprene thermoplastic elastomer in volatile organic solvents of different nature and films formed of them were studied. The influence of the solvent on the complex of technological and operational properties of the adhesive compositions is shown.

Key words: *thermoplastic elastomer, solvent, solutions of polymers, adhesive, isoprene, styrene.*