

О РЕЦЕПТУРОСТРОЕНИИ КЛЕЕВ С ПОСТОЯННОЙ «ЛИПКОСТЬЮ» НА ОСНОВЕ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНЫХ КАУЧУКОВ

Л.Р. Люсова, профессор, А.Ю. Селина, аспирант, Ю.А. Наумова, доцент

кафедра Химии и технологии переработки эластомеров им. Ф.Ф. Кошелева

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: selina__@mail.ru

Оптимального комплекса свойств эластомерных клеев можно достигнуть благодаря правильному соотношению компонентов. Изучено совместное влияние на свойства клеевых композиций смол, пластификатора и агента липкости.

The optimal set of the properties of elastomeric glues can be achieved by the right ratio of components. The combined influence of resins, plasticizers and agents of tackiness on the properties of adhesive compositions was studied.

Ключевые слова: клеи, адгезионные соединения, адгезия, прочность связи, липкость, бутадиен-нитрильный каучук, молекулярная масса.

Key words: glues, adherence junctions, adhesion, bond strength, tackiness, nitrile-butadiene rubber, molecular weight.

Липкими называют материалы, способные длительное время сохранять липкость, а после приложения к поверхности прилипнуть к ней при легком нажатии [1]. К таким материалам относятся, например, липкие ленты – комбинированные многослойные материалы, состоящие из эластичной или жесткой подложки, на поверхность которой с одной или двух сторон нанесен липкий слой.

Под липкостью обычно понимают способность вязкой жидкости прилипнуть к поверхности при соприкосновении с ней, иначе говоря, это способность клея образовывать соединение с измеряемой прочностью непосредственно после контакта при низком давлении [2].

В последнее время выдвигают все большие требования к липким клеям по сочетанию в одном клее таких противоречивых свойств, как способность прилипнуть к поверхности субстрата и удерживаться на ней, с одной стороны, и полностью удаляться с поверхности, не оставляя на ней следов, с другой стороны. Иными словами, для клеев с остаточной липкостью важным является сочетание адгезионных и когезионных свойств [1].

Области применения липких лент постоянно расширяются. Их используют при изготовлении упаковочных, маркировочных, прокладочных и уплотнительных материалов, электроизоляционных лент, лент для крепления и защиты различных деталей. Липкие пленки используют для защиты поверхностей обшивочных листов от повреждений в период хранения, при транспортировке и механической обработке. Важную роль играют ленты бытового назначения, декоративные и медицинские пленки. Большинство липких лент нетоксичны, пожаро- и взрывобезопасны.

Несмотря на все растущий интерес со стороны потребителей к материалам с липким слоем, работ, посвященных их разработке и изучению, крайне мало и в большинстве своем они носят

эмпирический характер, а на рынке представлены, в основном, товары импортных производителей.

В качестве полимерной основы для таких клеев используют различные каучуки, эластомеры на основе блоксополимеров, например, блоксополимер изопрена со стиролом или бутадиена со стиролом, акриловые эмульсии. Реже используют силиконы, для которых характерна низкая поверхностная энергия.

Исходя из предварительного эксперимента и литературных данных [2, 3], в данной работе в качестве полимерной основы были использованы бутадиен-нитрильные каучуки, которые ранее для липких клеев применялись крайне редко. Полимерная основа определяет как адгезионные, так и когезионные свойства клеевых композиций. Выбор полимерной основы клея обуславливается требованиями, предъявляемыми к нему. Клеи как холодного, так и горячего отверждения на основе бутадиен-нитрильных каучуков обладают хорошей адгезией к различным материалам, используемым в строительной индустрии (бетон, металл, резина и др.). Клеевые соединения, созданные с использованием таких клеев, обладают повышенной тепло- и водостойкостью, а также стойкостью к различным агрессивным средам.

Путем модификации клеев, введения в них промоторов адгезии, пластификаторов, агентов липкости, можно целенаправленно регулировать комплекс свойств клеев.

Задачи пластификатора в клеевой композиции заключаются в уменьшении температуры релаксационных переходов полимеров, расширении области высокоэластического состояния, облегчении условий переработки путем снижения температуры текучести и эффективной вязкости при заданной температуре, увеличении липкости клеевых пленок [1].

Смоли, придающие эластомерам липкость, имеют меньшую, чем последние, молекулярную

массу, не эластичны и характеризуются температурой стеклования, превышающей комнатную. [4] Они могут не только придавать липкость эластомерам (агенты липкости), но и повышать прочность клеевых соединений, выступая в роли промоторов адгезии. Для повышения прочности клеевых соединений в состав эластомерных клеев вводят феноло-, малеино-, алкилфенолоформальдегидные, эпоксидные, кумароинденные смолы [5]. Самым известным и распространенным компонентом, повышающим липкость клеевой пленки, является канифоль, часто с этой целью используют ее производные.

В данной работе были изучены клеевые композиции, представляющие собой растворы бутадиен-нитрильных каучуков различных марок в метилацетате. В качестве промотора адгезии использовали фенолформальдегидную смолу марки 101К, в качестве пластификатора – дибутилфталат (ДБФ).

Проведены испытания клеевых композиций с различным соотношением компонентов путем определения прочности связи при расслаивании (ГОСТ 6768-75) и липкости клеевого слоя. Липкость определяли на приборе Tel-tak фирмы Monsanto марки ТТ-1. Метод основан на определении усилия, требуемого для разделения двух контактирующих поверхностей образцов с постоянной скоростью (26 мм/мин) в направлении, перпендикулярном поверхности контакта в течение установленного времени. В качестве субстрата была использована резина на основе α -метилстирольного каучука марки СКМС-30 РП, изготовленная по стандартной рецептуре.

На рис. 1 и 2 представлены зависимости прочности связи и липкости от содержания промотора адгезии и пластификатора в клеевой системе.

Как видно из представленных данных, введение смолы 101К индивидуально приводит к увеличению прочности связи и липкости клеевой пленки, в то время как введение ДБФ при постоянной дозировке смолы вызывает снижение данных показателей.

Однако при небольших дозировках смолы (до 15 мас.ч.) введение пластификатора ДБФ приводит к повышению прочности связи, а значения липкости превосходят результаты, достигнутые в отсутствие ДБФ.

В связи с тем, что использование смеси смолы 101К и ДБФ в интервале концентраций до 15-20 мас.ч. не дало требуемого уровня показателей клеев, а из литературы известно [2, 4], что комбинации смол различной природы положительно влияют на эксплуатационные характеристики клеев, было изучено влияние канифоли сосновой (ГОСТ 19113-84) на различные свойства исследуемых клеев на основе БНКС-18.

На рис. 3 представлены зависимости свойств клеевых композиций от содержания агента липкости – канифоли.

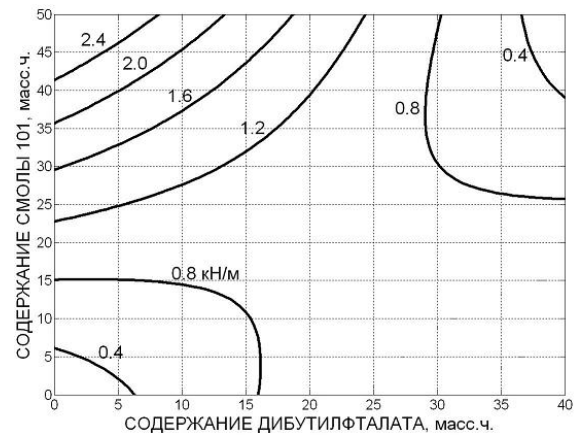


Рис. 1. Влияние соотношения смолы 101К и ДБФ в клеевой композиции на основе БНКС-18 на прочность связи резина-резина.

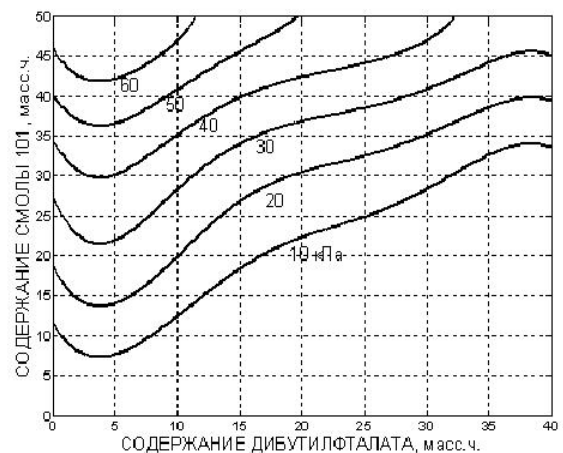


Рис. 2. Влияние соотношения смолы 101К и ДБФ в клеевой композиции на основе БНКС-18 на липкость клеевой пленки.

Если для определения прочности связи при сдвиге клеев с остаточной липкостью использовать стандартные методы, могут быть получены очень низкие значения. Клеи такого типа чаще всего должны подвергаться воздействию незначительных нагрузок в течение всего времени эксплуатации. Представляющим интерес параметром является не прочность при отслаивании, а сопротивление материала постоянному небольшому напряжению сдвига в течение определенного промежутка времени, которое специалисты в области липких лент называют «удерживающей способностью при сдвиге» [4]. Метод, используемый для определения этого параметра, представляет собой испытание на ползучесть при постоянной нагрузке [3].

Из рис. 3 видно, что наиболее существенное влияние канифоль оказывает на липкость. Удерживающая способность при сдвиге и прочность связи с увеличением содержания канифоли незначительно, но снижаются.

На основании данных, приведенных на рис. 3, можно подобрать содержание агента липкости, оптимальное для обеспечения требуемых

свойств, в данном случае оптимальное содержание канифоли составляет 20 мас.ч.

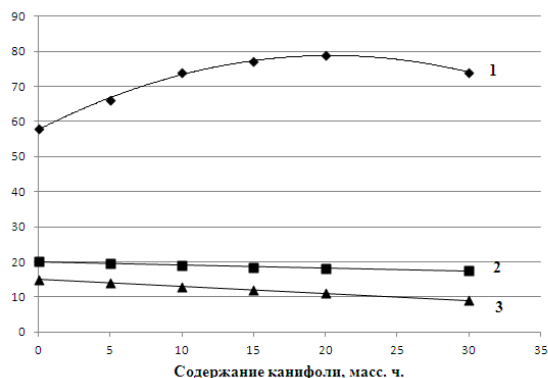


Рис. 3. Влияние содержания канифоли на липкость, кПа (1); удерживающую способность при сдвиге, мин (2); прочность связи при расслаивании, кН/м (3).

Липкость клеевого слоя была определена через различные промежутки времени после нанесения клея на подложку, т.к. одним из основных требований к клеевым композициям данного типа является сохранение или незначительное изменение липкости клеевой пленки при хранении и эксплуатации.

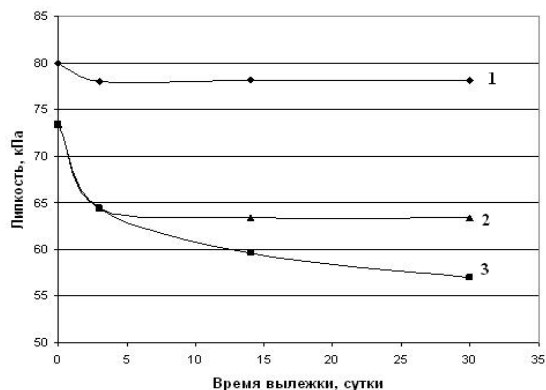


Рис. 4. Зависимость липкости от времени вылежки на бумаге (1); резине с подслоем (2); резине (3).

Как видно из рис. 4, при использовании в качестве субстрата бумаги (1) липкость изменяется в течение 3-4 суток, после чего становится постоянной. При использовании в качестве субстрата резины (3), липкость с течением времени постепенно снижается, что возможно объясняется миграцией пластификатора в субстрат.

Для предотвращения этого рекомендуется производить нанесение адгезива в два этапа: первым слоем наносить композицию на основе БНКС-18, не содержащую пластификатор и липкообразователи; вторым слоем необходимо наносить адгезив на основе БНКС-18, содержащий все приведенные выше ингредиенты (2). При использовании такого метода нанесения липкость во времени практически не изменяется.

В настоящее время в технологии применения липких лент широко используется метод термоактивации, который заключается в предварительном прогреве липкого слоя при высокой температуре в течение короткого времени. В частности, его используют при креплении рулонных материалов с предварительно нанесенным липким слоем к бетонному основанию.

Из рис. 5 видно, что при использовании процесса термоактивации клеевого слоя прочность связи увеличивается на 40%.

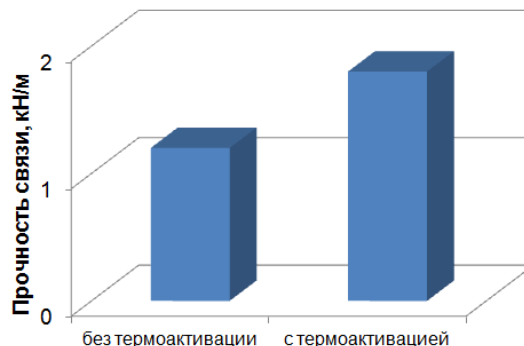


Рис. 5. Влияние термоактивации клеевой пленки на прочность связи резина–металл.

Полученные результаты демонстрируют, что выбор соотношения трех компонентов: фенолформальдегидная смола, дибутилфталат, сосновая канифоль, позволяет целенаправленно регулировать свойства клеев с «постоянной» липкостью путем обеспечения прочности связи, липкости и длительности сохранения данного показателя во времени.

Работа выполнена при финансовой поддержке и в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры России» на 2009–2013 гг. Соглашение от 30.07.2012 г. № 14.В37.21.0291 и ГК П701 от 20.05.2010 г.

ЛИТЕРАТУРА:

- Петрова А.П., Донской А.А., Чалых А.Е., Щербина А.А. Клеящие материалы. Герметики / Под ред. А.П. Петровой. – СПб.: НПО «Профессионал», 2008. 589 с.
- Москвитин Н.И. Физико-химические основы процессов склеивания и прилипания. – М.: Лесная промышленность, 1974. 192 с.
- Котова С.В., Люсова Л.Р., Попов А.А., Ливанова Н.М., Карпова С.Г. Адгезионные композиции холодного отверждения на основе бутадиен-нитрильного каучука и хлорполимеров // Каучук и резина. 2009. № 4. С. 29–32.
- Поциус А. Клей, адгезия, технология склеивания: пер. с англ. / Под ред. Г.В. Комарова. – СПб.: Профессия, 2007. 376 с.
- Котова С.В., Люсова Л.Р., Глаголев В.А., Букин В.И., Смирнова М.М. Промоторы адгезии для эластомерных клеевых композиций холодного отверждения // Промышл. использование эластомеров. 2009. № 2-3. С. 9–11.