

ОСОБЕННОСТИ КЛЕЕВ НА ОСНОВЕ БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНЫХ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТОВ

Л.Р. Люсова, заведующий кафедрой, Т.Н. Дорохова, аспирант
кафедра Химии и технологии переработки эластомеров им. Ф.Ф. Кошелева
МИТХТ им. М.В. Ломоносова
e-mail: dorohova86@rambler.ru

Изучены адгезионные и прочностные свойства винилароматических термоэластопластов, представленных на российском рынке. Показаны существенные отличия между материалами. Это обусловлено различиями химической природы и структурных параметров блок-сополимеров.

Research of adhesive and strength properties of vinylaromatic thermoplastic elastomers presented at the russian market show significant differences between them. That due not only different chemical nature of block copolymers, but also differences in their structural parameters.

Ключевые слова: термоэластопласты, клеи, адгезионная прочность.

Key words: thermoplastic elastomers, adhesives, adhesive properties.

Стирольные термоэластопласты (ТЭП), благодаря своим оптимальным физико-механическим и технологическим свойствам, а также экономическим характеристикам по праву занимают весомое место на рынке адгезивов. Они успешно применяются в клеях-расплавах, монтажных клеях, битумных герметиках, мастиках, покрытиях, конфекционных и контактных клеях и многих других композициях [1].

Российский рынок стирольных ТЭП представлен единственными отечественными марками ДСТ-30-01 и ДСТ-30Р-01 (ОАО «Воронежсинтезкаучук») и более многочисленными импортными марками зарубежных производителей, таких как Kraton polymers, Dynasol, LG Chemicals, LCY Chemical Industry Corporation и других. Сегодня остается актуальной задача изыскания внутренних резервов и расширения областей применения отечественных стирольных ТЭП, увеличения их марочного ассортимента, что, в конечном счете, должно стимулировать развитие отечественного производства.

Для достижения этого необходимы разно-сторонние знания о свойствах, структуре используемых ТЭП, необходимо выработать научный и системный подход при выборе той или иной марки ТЭП в клеевых композициях.

В работе были определены и проанализированы физико-механические и адгезионные свойства ряда широко представленных на российском рынке стирольных блок-сополимеров. Пленки для физико-механических испытаний были приготовлены из 15% раствора соответствующего полимера в толуоле. Клеевой раствор использовался с аналогичной концентрацией полимера. В качестве субстрата применялась резина на основе бутадиен-стирольного каучука. Склеивание проводили с термоактивацией клеевой пленки при 120°C в течение 5 минут.

Как видно из рис. 1 и 2, тип стирольного ТЭП, а именно строение блок-сополимера имеет существенное влияние на комплекс адгезионных и прочностных свойств, баланс которых особенно важен в клеях.

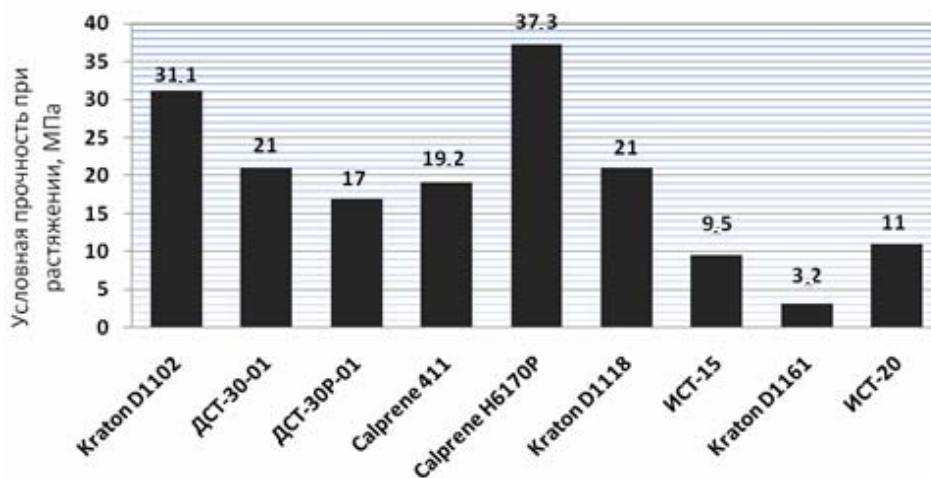


Рис. 1. Влияние типа стирольного блок-сополимера на условную прочность.

Высокие прочностные и адгезионные свойства показывает линейный бутадиен-стирольный термоэластопласт Kraton D1102, что связано с особенностью микроструктуры полимера, а именно

высоким содержанием цис-звеньев полибутадиена [2]. Отечественные бутадиен-стирольные ТЭП имеют более низкие показатели.

Изопрен-стирольные ТЭП демонстрируют

хорошие адгезионные свойства, но имеют невысокую условную прочность при растяжении, что вполне согласуется с литературными данными. Между тем, обращает на себя внимание тот факт, что Kraton D1161 уступает отечественному аналогу ИСТ-15 по условной прочности почти в 3 раза и по прочности связи резина-резина на 45%. На сегодняшний день отечественные изопрен-стирольные термоэластопласты – это опытно-промышленные несерийные продукты. Конкурентное преимущество отечественных ИСТ должно положительно сказаться на их развитии.

Стоит также отметить хорошие прочностные показатели двублочного бутадиен-стирольного сополимера Kraton D1118, которые находятся на уровне отечественного трехблочного сополимера ДСТ-30-01. У гидрированного бутадиен-стирольного ТЭП марки Calprene Н6170Р наблюдается, с одной стороны, очень высокая прочность пленки, а с другой – крайне низкая прочность связи, что, скорее всего, обусловлено высокими молекулярной массой полимера и вязкостью раствора. Полученные результаты несколько расходятся с данными литературных источников [3].

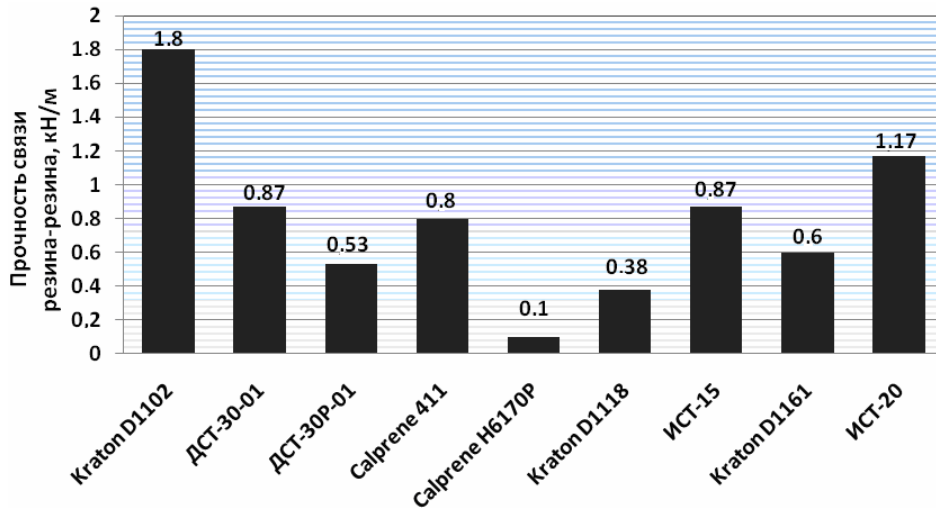


Рис.2. Влияние типа стирольного блок-сополимера на прочность связи.

При разработке клеев из ТЭП необходимо придавать важное значение также молекулярно-массовым характеристикам, разветвленности цепи, микроструктуре стирольного термоэластопласта. В ранее проведенных работах [4, 5] была показана возможность улучшения адгезионных и прочностных показателей клеевой системы за счет совмещения в растворе в определенной пропорции разветвленного бутадиен-стирольного ТЭП с большей молекулярной массой с линейным аналогом меньшей молекулярной массы.

За основу дальнейшего исследования была взята смесь ДСТ-30-01 и ДСТ-30Р-01. Было изучено влияние различных модифицирующих добавок на эксплуатационные и технологические свойства клеев и клеевых соединений.

Были использованы достаточно известные на рынке смолы: глицериновый эфир сосновой канифоли, эфир канифоли марки Sylvatoc RE 95, канифольно-малеиновая смола РЦ-12, политерпеновая смола марки Sylvares TR 1115Т и смолы нефтяного происхождения: стирольно-инденная смола, нефтеполимерная смола марки Пиропласт-2К, термополимерная смола Политер.

Приведенные в табл.1 результаты достаточно полно иллюстрируют особенности совмещения добавки с той или иной фазой ТЭП, объяснимые двухфазной структурой полимера. Так можно видеть, что использование в клеях на основе смеси ДСТ-30-01 и ДСТ-30Р-01 смол

нефтеполимерной природы, таких как Пиропласт-2, Политер и стирольно-инденная смола, способствует существенному повышению адгезионных свойств. Применение политерпеновых смол и эфиров канифоли улучшает конфекционные свойства, что также приводит к повышению адгезионной прочности.

Исходя из известного подхода совмещения смол, улучшающих конфекционные и адгезионные свойства, и использования пластификатора методом планирования эксперимента был оптимизирован состав клеевой композиции. Как отмечено в крайнем правом столбце табл. 1, клеевая композиция на основе смолы Политер, глицеринового эфира канифоли и диоктилфталата, обладает наибольшим значением прочности связи резина-резина. Клейкость по Тель-Так клеевой пленки такого состава более, чем в 2.5 раза превышает показатель пленки немодифицированного клея, а вязкость, определенная на приборе ТМА 943 Du Pont, более чем в 5 раз ниже. Следует отметить, что и по себестоимости сырья такая композиция имеет преимущество.

Для повышения адгезионных показателей и теплостойкости клеевого соединения, а также увеличения прочностных свойств клеевой пленки в клеевую композицию на основе смеси смол был введен хиноловый эфир ЭХ-1, который, как известно, обладает активным структурирующим и промотирующим действием.

Таблица 1. Свойства клеевых композиций на основе смеси ДСТ-30-01 и ДСТ-30Р-01.

№ п/п	Показатели	Композиция, модифицированная смолами								Разработанная на основе комбинации смол
		Немодифицированная	Sylvatac RE 95	Sylvares TR 1115T	ГЭК	КМС	Стирольно-инденная	Пиропласт-2К	Полигер	
1	Условная вязкость, сек	40	72	77	81	110	132	83	83	81
2	Клейкость по Тель-Так, кПа	30	150	185	156	97	45	50	51	80
3	Условная прочность, МПа	23.5	13.9	13.7	14.0	17.3	17.0	19.7	20.1	14.9
4	Относительное удлинение при разрыве, %	770	840	880	850	700	600	650	650	580
5	Прочность связи резина-резина при расслаивании, кН/м	1.65	1.81	2.01	2.32	2.8	3.46	3.65	3.9	4.6
6	Прочность связи металл-металл при сдвиге, МПа	0.05	0.12	0.15	0.11	0.47	0.24	1.89	1.95	1.82
7	Сырьевая стоимость клеевой композиции руб./кг	49.9	60.3	77.5	54.9	58.1	47.7	48.4	47.0	48.2

Из табл. 2 видно, что в случае адгезионного соединения на основе клея со смесью ДСТ (без применения смол) с 4 масс. ч. ЭХ-1 прочность связи резина-резина при 70°C повышается в 3.5 раза, по сравнению с показателем немодифицированного клея. Однако в тех же условиях прочность клеевого соединения, полученного из

клея с Kraton D1102 повышается только в 3.1 раза. Это может быть связано с меньшим содержанием 1,2-структур в бутадиеновых звеньях [2], и по этой же причине, по-видимому, модифицированные ЭХ-1 клеи на основе Kraton D1102 уступают по температуростойкости почти на 20% клеям на основе смеси ДСТ.

Таблица 2. Влияние типа стирольного ТЭП на температурные показатели клеевых соединений.

Теплостойкость клеевых соединений				
Полимерная основа клея	Модификатор	Прочность связи резина-резина		
		при 20°C	при 70°C	при 100°C
Смесь ДСТ	без ЭХ-1	1.7	0.9	0.7
	с ЭХ-1	5.0	3.2	2.5
Kraton D1102	без ЭХ-1	1.8	1.0	0.8
	с ЭХ-1	4.5	3.1	2.2

Изменение прочности связи после теплового старения (72 часа при 120 °C).				
Полимерная основа клея	Модификатор	Прочность связи резина-резина		
		до старения	после старения	
Смесь ДСТ	без ЭХ-1	1.7	1.5	
	с ЭХ-1	5.0	4.9	
Kraton D1102	без ЭХ-1	1.8	1.3	
	с ЭХ-1	4.5	4.2	

Таким образом, существенное влияние на комплекс адгезионных и эксплуатационных свойств, а также на уровень взаимодействия между полимером и различными добавками (смолами, структурирующими агентами) оказывает строение и структура используемого в качестве полимерной основы термоэластопласта. Первоочередной задачей разработки

конечной клеевой композиции должен быть выбор термоэластопласта не только с заданными свойствами, но и с заранее определенной структурой.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы», ГК П701.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Jiri George Drobny. Handbook of Thermoplastic Elastomer. – Norwich: pdl, 2007. 404 p.
2. Евтушенко В.А., Люсова Л.Р., Дорохова Т.Н., Карпова С.Г., Шибряева Л.С. Бутадиен-стирольные термоэластопласты как полимерная основа адгезионных композиций // XXI симпозиум «Проблемы шин и резинордных композитов». – М., 2010. Том 1. С. 35–41.
3. Юрцева А.Н., Канаузова А.А., Морозов Ю.Л., Резниченко С.В. Термопластичные эластомеры на основе СЭБС для экструзии // тез. докл. II Всерос. научно-техн. конф. «Каучук и резина -2010». – М., 2010. С. 235–236.
4. Мамонова Т.Н., Евтушенко В.А., Глаголев В.А., Люсова Л.Р. Свойства клеевых композиций на основе винилароматических термоэластопластов // тез. докл. XIX симп. «Проблемы шин и резинордных композитов». – М., 2008. – Том 2. С. 218–219.
5. Люсова Л.Р. Технологические основы создания эластомерных клеевых композиций // Проблемы шин и резинордных композитов. – М.: «ООО НТЦ «НИИШП», 2005. Т. 2. С. 39–44.
6. Евтушенко В.А., Дорохова Т.Н., Люсова Л.Р., Небратенко Д.Ю., Карпова С.Г. Свойства клеевых композиций на основе термоэластопластов ДСТ-30-01 и ДСТ-30Р-01 // Каучук и резина. 2010. № 4. С. 29–31.