

УДК 621.792.053

В. С. БЕЗГИН, Ю. С. КОЧЕРГИН

Донецкий национальный университет экономики и торговли имени Михаила Туган-Барановского

КОНСТРУКЦИОННЫЕ КЛЕИ-РАСПЛАВЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИГИДРОКСИЭФИРА

В работе представлены результаты исследования материалов для производства конструкционных клеев-расплавов. Проанализированы свойства существующих клеев-расплавов и области их применения, выделены их основные физико-механические свойства. Проведено исследование характеристик прочности клеев-расплавов на основе полигидроксиэфиров. В качестве ПГЭ был использован продукт Диапласт марки А (ТУ 6-05-241-457-85) с динамической вязкостью 0,5 Па·с (0,2 г Диапласта на 100 мл диметилформамида), который получали прямым взаимодействием эпихлоргидрина (ЭХГ) и бисфенола А. В качестве модифицирующих добавок были выбраны олигоэфир УП-554, представляющий собой олигодиетилентгличольсебацинат, и эпоксидная смола УП-563 – продукт взаимодействия олигоэфира УП-554 с эпоксидиановой смолой ЭД-20. Установлена возможность повышения адгезионной прочности с помощью модификации полигидроксиэфира марки Диапласт олигоэфиром УП-554 и эпоксидной смолой УП-563.

клеи-расплавы, полигидроксиэфир, композиционные материалы, термопластичные полимеры

Тенденции современного развития техники, предъявляющей повышенные требования к конструкционным полимерным материалам, в том числе и клеевым композициям, часто требуют существенной модификации представленных на рынке композитов, а иногда и синтеза принципиально новых соединений. Последнее обстоятельство обычно связано с созданием новых технологий, производств, оборудований, отличающихся от существующих, что естественно влечет значительное удорожание получаемых материалов и часто требует длительного времени от постановки задачи до создания материала с необходимым комплексом технологических и эксплуатационных свойств. В связи с этим разработка клеевых композиций на основе уже синтезированных, но еще недостаточно апробированных высокомолекулярных соединений является более эффективным путем в экономическом и экологическом плане. Большой интерес с этой точки зрения представляют клеи-термопласты или клеи-расплавы, которые могут заменить как двухкомпонентные полимерные клеи и герметики, так и клеи, которые содержат растворитель [1–7]. Это обусловлено их экономичностью во время использования, возможностью разъединения без повреждения склеиваемых термостойких поверхностей, а также модификации различными добавками для повышения прочностных характеристик и для снижения стоимости.

Клеи-расплавы отличаются от других видов клеев рядом специфичных свойств и преимуществ, таких как отсутствие органических растворителей в их составе, безвредность для рабочих, простота технологии применения, высокая скорость склеивания, экономичность, экологическая безопасность. Клеями-расплавами принято называть термопласты, переходящие в вязкотекучее состояние при нагревании и снова затвердевающие при охлаждении. Первое применение клеев-расплавов относится к началу 50-х годов и с каждым годом их производство во всем мире постоянно увеличивается. Их применение позволяет достичь высоких скоростей массового производства, также клеи-расплавы хорошо вписались и в мелкосерийное производство, где они существенно сокращают сроки выпуска продукции и снижают трудоемкость. На украинском рынке в настоящее время наиболее широко представлены следующие виды клеев-расплавов: полиамидные, полиолефиновые, полиэфирные, полиуретановые и на основе сополимера этиленвинилацетата.

К полиамидным (далее – ПА) клеям-расплавам относятся синтетические термопластические материалы, линейные полимеры, являющиеся обычно нейтральными и химически нереакционноспособными твердыми продуктами, получаемыми при взаимодействии двухосновных кислот с диаминными. ПА клеи – твердые продукты, имеющие температуру плавления в интервале 100–190 °С, поставляемые в виде плиток, гранул, кубиков, пленок, прутков, шариков. Жизнеспособность для расплавляемых ПА твердых клеев неограниченная, если в процессе склеивания поддерживается температура, близкая к их температуре плавления. Нанесение расплавленного клея и склеивание обычно производят в течение нескольких секунд; время сборки не ограничивается, если смола постоянно находится в жидкотекучем состоянии. Твердые клеи обычно наносят с помощью оборудования для горячих расплавов, позволяющего осуществлять быструю сборку. Многие ПА клеи-расплавы наносят при температурах, достигающих 200 °С. Без модификации специальными добавками они имеют довольно узкий интервал температур склеивания. ПА клеи являются жесткими материалами с высокой когезионной прочностью и достаточно хорошей адгезией (7,7 МПа при 20 °С) [3]. Высокая прочность при растяжении и хорошее удлинение сохраняются после выдержки в течение некоторого времени при повышенных температурах. Еще одним преимуществом ПА клея является его работоспособность при низких температурах (ниже –50 °С). Клеи обладают умеренной стойкостью к воде, растительным и минеральным маслам, смазочным материалам, но малостойки к спиртам, углеводородам, кетонам, рассолам (5%-ный раствор соли), сильным кислотам и щелочам. Хорошо устойчивы к воздействию климатических условий и соляного тумана. Применяют ПА клеи-расплавы для быстрой сборки изделий в тех случаях, когда нужна высокая производительность, например, в обувной промышленности для склеивания элементов обуви; в автомобильной промышленности для склеивания металлических узлов, радиаторов (взамен пайки); в электротехнической промышленности для изоляции катушек; в полиграфии для приклеивания алюминиевых сплавов к свинцовым печатным формам и для изготовления шелковых сит, предназначенных для просеивания красок; в бумажной и упаковочной промышленности для производства многослойных изделий из бумаги, металлической фольги, пластмасс и тканей, а также для герметизации упаковочных коробок и ящиков и в качестве влагостойких покрытий картона; для конструкционного склеивания древесины, пробки, металлов, полимерных пленок (из полиолефинов и полиэфирных смол, целлофана, ацетата целлюлозы), керамики и текстильных материалов. Этиленвинилацетатные термоклей – наиболее широко используемый тип клея-расплава. Он пригоден для соединения разнообразных элементов, включая картон, мягкую древесину, некоторые пластики, тонкие металлы, керамику и ткани.

Полиолефиновые (далее – ПО) термоклей или клеи на базе металлоцена используются в тех случаях, когда склеенные изделия подвергаются воздействиям высокой или низкой температуры. Благодаря химическому составу дренажная система клеевого оборудования, сопло форсунки и ванна освобождаются от нагара клея, используемого ранее. Они химически более устойчивы, чем этиленвинилацетатные, и поэтому часто применяются при сборочных операциях в автомобильной, упаковочной, электронной промышленности. ПО клеи подходят также для материалов, содержащих натуральные или синтетические смолы, такие как твердые породы дерева, кожа, ПВХ, фольга, лёгкие металлы.

Полиуретановые (далее – ПУ) клеи характеризуются быстрой схватываемостью и высокой клеящей способностью и надежностью крепления материалов с повышенным содержанием жира и полимерными покрытиями, к которым другие клеи-расплавы имеют малую адгезию. Это и предопределило их использование для процессов облицовывания ПВХ-, алюминиевых, а также древесных профилей ПВХ-, ПП, FAST-3-, декоративными бумажными плёнками, CPL-пластиком и плёнками Elesgo. Полимеры для ПУ клеев-расплавов должны обеспечивать высокую адгезию к обувным материалам, достаточную когезионную прочность полимерной пленки, гибкость и эластичность клеевой пленки, низкую вязкость клея в расплавленном состоянии. Жизнеспособность ПУ клея колеблется от 5 до 20 секунд. Увеличение времени от момента нанесения клея до прессования сверх указанного предела приводит к невозможности склеивания. Из-за быстрого отверждения расплава при попадании на холодную поверхность детали ПУ клей не проникает глубоко в поры материала, вследствие чего не всегда обеспечивает высокую прочность склеивания.

Клеи-расплавы на основе сополимера этиленвинилацетата (далее – СЭВА) совмещают в себе хорошие адгезионные свойства и высокие показатели эластичности и водостойкости клеевых пленок. При этом СЭВА хорошо совместимы с рядом природных и синтетических материалов, которые используются в рецептурах клеев-расплавов, а также являются доступным сырьем по сравнению с другими термопластичными адгезивами. Все это обуславливает их применение в обувной, полиграфической и

мебельной промышленности. Клеи-расплавы на основе СЭВА могут иметь значительное количество различных добавок, которые вводятся для регулирования адгезионных и механических свойств клеевых пленок, вязкости клеев. Для повышения адгезионных характеристик в сополимер ЭВА вводят канифоль в количествах 35–45 масс. ч. и нефтеполимерные смолы. Содержание различных компонентов может варьироваться в зависимости от назначения клея-расплава.

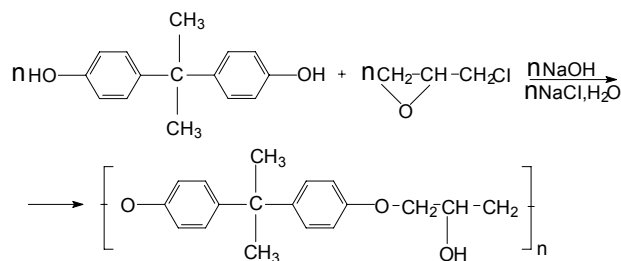
Полиэфирные клеи-расплавы в основном применяются в кожгалантерейной, обувной и мебельной отраслях, где важно получение прочных и стойких к ползучести клеевых соединений, так как в напряженном состоянии они подвергаются воздействию механических нагрузок, влаги и высокой температуры. По сравнению с полиамидными, полиэфирные клеи-расплавы образуют более прочные, но менее эластичные клеевые соединения. Объясняется это высокой скоростью кристаллизации полиэфира, которая определяет скорость затвердевания клея-расплава – с увеличением скорости кристаллизации увеличивается хрупкость клея и клеевых соединений. Для получения эластичного клея-расплава с высокой скоростью затвердевания в медленно полимеризующийся полиэфир вводят вещества, играющие роль зародышей кристаллизации. Большой интерес вызывают полигидроксиэфиры на основе дифенилолпропана с молекулярной массой равной 10–30 тыс.

Однако клеи-расплавы, выпускаемые отечественными производителями, имеют более низкую прочность адгезионного соединения, по сравнению с широко представленными на рынке термореактивными клеями [1–6, 8–10], в частности эпоксидными [11–16]. Поэтому разработка клеев-расплавов на основе новых термопластичных полимеров, позволяющих существенно улучшить адгезионные и механические свойства, является весьма актуальной задачей.

В этом плане большой интерес представляют полигидроксиэфиры (ПГЭ) на основе дифенилолпропана [17, 18]. Наличие в структуре молекулы такого ПГЭ некоторого количества эпоксидных групп (~0,4 %) позволяет рассчитывать на высокую адгезию к различным субстратам, а довольно большое содержание ароматических колец – на хорошую теплостойкость и сопротивление развитию деформации ползучести под действием приложенной нагрузки.

В связи с изложенным целью работы явилась разработка составов клеев-расплавов с улучшенными физико-механическими и адгезионными свойствами на основе ПГЭ.

В качестве ПГЭ был использован продукт Диапласт марки А (ТУ 6-05-241-457-85) с динамической вязкостью 0,5 Па·с (0,2 г Диапласта на 100 мл диметилформамида), который получали прямым взаимодействием эпихлоргидрина (ЭХГ) и бисфенола А по схеме:



Реакцию поликонденсации ЭХГ и бисфенола А проводили в присутствии щелочного катализатора. Для того, чтобы снизить влияние щелочи на обрыв цепи, была отработана методика синтеза ПГЭ в водно-органической среде, в которой низкомолекулярные вещества образуют растворы, затем эмульсии и, наконец, при более высоких молекулярных массах олигомеры выпадают в осадок. Реакция продолжается в массе, куда доступ молекул щелочи ограничен, и доля обрыва цепи снижается, поэтому идет рост полимерной молекулы. Наличие органических растворителей в реакционной среде дает более узкое молекулярно-массовое распределение.

В качестве модифицирующих добавок были выбраны олигоэфир УП-554, представляющий собой олигодиетиленгликольсебацат, и эпоксидная смола УП-563 – продукт взаимодействия олигоэфира УП-554 с эпоксидиановой смолой ЭД-20 [19, 20].

Смешение компонентов проводили при температурах 150–180 °С.

Адгезионную прочность при отрыве клеевых соединений определяли на стальных образцах (Ст. 3) в соответствии с ГОСТ 14760-69.

Как видно из рис. 1, концентрационная зависимость адгезионной прочности при отрыве ($\sigma_{\text{отр}}$) для смесей ПГЭ с модификаторами имеет экстремальный характер. При этом для смеси, содержащей УП-554, $\sigma_{\text{отр}}$ быстро растет с увеличением содержания модификатора (С), достигая максимального значения 13 МПа при С = 67 масс. ч., после чего довольно быстро убывает. В случае смолы УП-563

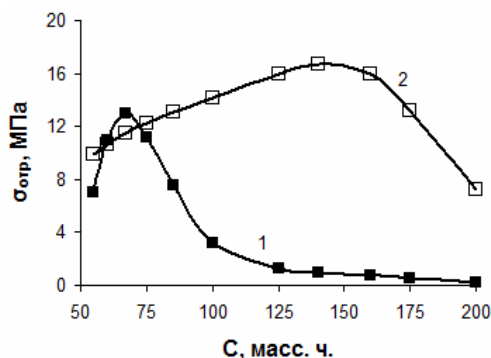


Рисунок 1 – Зависимость адгезионной прочности от содержания в Диапласте олигоэфира УП-554 (1) и смолы УП-563 (2). Склеиваемый материал – сталь Ст. 3.

рост $\sigma_{отр}$ происходит в более широком интервале концентраций (от 55 до 167 мас. ч. на 100 мас. ч. Диапласта) с достижением максимальной величины 16 МПа, после чего адгезионная прочность очень быстро снижается.

Было также установлено, что небольшому повышению адгезионной прочности способствуют наполнение клеевой композиции карбонатом кальция и введение в нее канифоли (рис. 2).

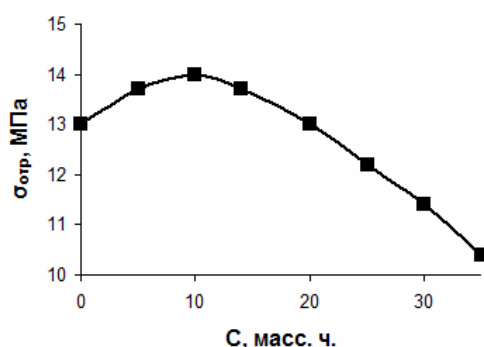


Рисунок 2 – Зависимость адгезионной прочности от содержания канифоли в смеси 100 масс. ч. Диапласта с 67 масс. ч. олигоэфира УП-554.

Таким образом, результаты проведенного исследования свидетельствуют, что полигидроксифиры могут быть использованы в качестве полимерной основы для получения клеев-расплавов, обеспечивающих повышенные (по сравнению с другими клеями-расплавами) адгезионные свойства при склеивании металлических поверхностей. Установлена возможность улучшения прочностных характеристик и удешевления стоимости конечного продукта с помощью модифицирующих добавок канифоли и минеральных мелкодисперсных наполнителей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Кардашов, Д. А. Полимерные клеи. Создание и применение [Текст] / Д. А. Кардашов, А. П. Петрова. – М. : Химия, 1983. – 256 с.
- Петрова, А. П. Клеящие материалы [Текст] / А. П. Петрова ; Под ред. Е. Н. Каблова и С. В. Резниченко. – М. : ЗАО «Редакция журнала "Каучук и резина"», 2002. – 196 с.
- Шилдз, Дж. Клеящие материалы [Текст] / Дж. Шилдз, Пер с англ. под ред. В. П. Батизата. – М. : Машиностроение, 1980. – 368 с.
- Хрулев, В. М. Технология и свойства композитных материалов для строительства [Текст] : / В. М. Хрулев. – Уфа: ТАУ, 2001. – 164 с.
- Строительные материалы [Текст] : Учебное пособие / В. Г. Миккульский, Г. И. Горчаков, В. В. Козлов [и др.]. – М. : изд. Ассоциация строит. вузов, 2004. – 536 с.
- Развитие клеев и технологии склеивания в авиастроении [Текст] / Л. И. Аниховская, А. П. Петрова, Н. Ф. Лукина [и др.] // Клеи. Герметики. Технологии. – 2004. – № 1. – С. 7–12.
- Антонова-Антипова, И. П. Химия и физика высокомолекулярных соединений [Текст] / И. П. Антонова-Антипова, И. А. Ильина. – М. : МГОУ, 2008. – 149 с.

8. Мудров, О. А. Справочник по эластомерным покрытиям и герметикам в судостроении [Текст] / О. А. Мудров, И. М. Савченко, В. С. Шитов. – Л. : Судостроение, 1982. – 184 с.
9. Еселев, А. Д. Выставки, конференции, курсы [Текст] / А. Д. Еселев, В. Ф. Строганов // Клеи. Герметики. Технологии. – 2009. – № 10. – С. 33–37.
10. Минкин, В. С. Строительные герметики на основе жидких тиоколов [Текст] / В. С. Минкин, Ю. Н. Хакимуллин // Полимеры в строительстве : Материалы Третьих Воскресенских чтений / Казанский гос. технол. ун-т. – Казань : Изд-во «Бутлеровские сообщения», 2009. – С. 115–117.
11. Склеивание в машиностроении [Текст] : Справочник / Под общ. ред. Г. В. Мальцевой. – М. : ООО «Наука и технологии», 2005. – 544 с.
12. Кочергин, Ю. С. Историческая справка об Украинском научно-исследовательском институте пластических масс [Текст] / Ю. С. Кочергин // Пластические массы. – 2004. – № 6. – С. 45–46.
13. Чернин, И. З. Эпоксидные полимеры и композиции [Текст] / И. З. Чернин, Ф. М. Смехов, Ю. В. Жердев. – М. : Химия, 1982. – 230 с.
14. Кочергин, Ю. С. Эпоксидные клеи: свойства и опыт применения [Текст] / Ю. С. Кочергин, Т. И. Григоренко, В. В. Шологон // Вісник Донбаської державної академії будівництва і архітектури : Збірник наукових праць. – Макіївка, 2006. – Вип. 2006-5(61) : Сучасні будівельні матеріали. – С. 161–169.
15. Special – Purpose Epoxy Adhesives [Текст] / Yu. S. Kochergin, T. A. Kulik, T. I. Grigorenko // Polymer Sci.-Ser.C. – 2007. – Vol. 49, N 1. – P. 17–21.
16. Эпоксидные олигомеры и клеевые композиции [Текст] / Ю. С. Зайцев, Ю. С. Кочергин, М. К. Пактер, Р. В. Кучер. – Киев : Наук. думка, 1990. – 200 с.
17. Беева, Д. А. Синтез матричных полимеров [Текст] / Д. А. Беева, С. Г. Эштрекова, Н. И. Самойлик // Медицинская экология : Сб. статей IX Межд. Науч.-практ. конф. / Пензенский м. гос. ун-т. – Пенза : ПМГУ, 2010. – С. 10–12.
18. Микитаев, А. К. Полигидроксиэфиры, синтез и свойства [Текст] / А. К. Микитаев, Н. М. Козырева, Д. А. Нагаева // Поликонденсационные процессы и полимеры : Сб. статей II-й Межд. науч. конф. – Нальчик: КБНИИ «Пластмас». – 1987. – С. 87–95.
19. Эпоксидные смолы и полимерные материалы на их основе [Текст] : Каталог / НИИТЭХИМ. – Черкассы, 1989. – 56 с.
20. Эпоксидные смолы и полимерные материалы на их основе [Текст] : Дополнение к каталогу / НИИТЭХИМ. – Черкассы, 1991. – 16 с.

Получено 26.12.2013

В. С. БЕЗГІН, Ю. С. КОЧЕРГІН
КОНСТРУКЦІЙНІ КЛЕЇ-РОЗПЛАВИ НА ОСНОВІ ПОЛІГІДРОКСІЕФІРУ
 Донецький національний університет економіки і торгівлі імені Михайла Туган-Барановського

У роботі представлені результати дослідження матеріалів для виробництва конструкційних клейв – розплавів. Проаналізовано властивості існуючих клейв – розплавів і сфери їх застосування, виділено їх основні фізико-механічні властивості. Проведено дослідження характеристик міцності клейв – розплавів на основі полігидроксиєфірів. Як ПГЕ був використаний продукт Діапласт марки А (ТУ 6-05-241-457-85) з динамічною в'язкістю 0,5 Па·с (0,2 г Діапласта на 100 мл диметилформаміду), який отримували прямою взаємодією епіхлоргідрину (ЕХГ) і бісфенолу А. Як модифікуючі добавки були обрані олігоєфір УП-554, що представляє собою олігодіетилентлікольсебацінат, і епоксидна смола УП-563 – продукт взаємодії олігоєфіру УП-554 з епоксидіановою смолою ЕД-20. Встановлено можливість підвищення адгезійної міцності за допомогою модифікації полігидроксиєфіру марки Діапласт олігоєфіром УП-554 і епоксидною смолою УП-563.

клеї-розплави, полігидроксиєфір, композиційні матеріали, термопластичні полімери

VITALY BEZGIN, YURIY KOCHERGIN
STRUCTURAL HOT MELT ADHESIVES BASED ON POLYHYDROXYETHER
 Donetsk National University of Economics and Trade named after Mykhailo Tugan-Baranovsky Donetsk, Ukraine

The paper presents the results of the study materials for the production of structural hot melt adhesives. The properties of the existing hot melt adhesives and their applications, highlighting their main physical and mechanical properties have been analyzed. A study of the strength characteristics of hot melt adhesives based on polyhydroxy has been carried out. As PGE was used Diaplast product grade A (TU 6-05-241-457-85) with a dynamic viscosity of 0,5 Pa·s (0,2 g per 100 ml Diaplasta dimethylformamide), which was prepared by the

direct interaction of epichlorohydrin (ECH) and biphenyl A. as builders were selected UP- 554 and UP- 563-a product of the interaction oligoester UP- 554 epoksidianovoy resin ED-20. The possibility of the adhesive strength by modifying polyhydroxyether brand Diaplast oligo-UP-554 epoxy resin and UP- 563. **hot melt adhesives, polyhydroxyether, composite materials, thermoplastic polymers**

Безгин Віталій Сергійович – аспірант кафедри товарознавства та експертизи непродовольчих товарів Донецького національного університету економіки і торгівлі ім. Михайла Туган-Барановського. Наукові інтереси: ефірні та епоксидні смоли та композиції на їх основі; термопластичні пластики; модифікаційні матеріали для термопластичних пластмас.

Кочергин Юрій Сергійович – доктор технічних наук, професор кафедри товарознавства та експертизи непродовольчих товарів Донецького національного університету економіки і торгівлі ім. Михайла Туган-Барановського. Наукові інтереси: високомолекулярні композиційні матеріали; епоксидні смоли і їх модифікуючі добавки; наноматеріали.

Безгин Виталий Сергеевич – аспирант кафедры товароведения и экспертизы непродовольственных товаров Донецкого национального университета экономики и торговли им. Михаила Туган-Барановского. Научные интересы: эфирные и эпоксидные смолы и композиции на их основе; термопластические пластики; модификационные материалы для термопластических пластмасс.

Кочергин Юрий Сергеевич – доктор технических наук, профессор кафедры товароведения и экспертизы непродовольственных товаров Донецкого национального университета экономики и торговли им. Михаила Туган-Барановского. Научные интересы: высокомолекулярные композиционные материалы; эпоксидные смолы и их модифицирующие добавки; наноматериалы.

Bezgin Vitaly – post-graduate student, Donetsk National University of Economics and Trade named after Mykhailo Tugan Baranovsky. Scientific interests: essential and epoxy resins and compositions thereof; thermoplastic plastics; modification of thermoplastic materials for plastics.

Kochergin Yuriy – DSc (Eng.), Professor, Donetsk National University of Economics and Trade named after Mykhailo Tugan-Baranovsky. Scientific interests: high-composite materials, epoxy resins and their builders; nanomaterial.