

УДК 678.01

DOI: 10.35211/1990-5297-2023-12-283-100-105

А. Ф. Пучков, М. П. Спиридонова, Д. С. Свинухов, С. Д. Кособокова
**ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ
ИЗГОТОВЛЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ КЛЕЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ
НА ОСНОВЕ БЛОКИРОВАННЫХ ПОЛИИЗОЦИАНАТОВ***

**Волжский политехнический институт (филиал)
Волгоградского государственного технического университета**
E-mail: mspiridonova@list.ru

В статье приведены технологические особенности изготовления клеевых композиций на основе блокированных полиизоцианатов, а также результаты применения разработанных технологий и рецептур клеевых композиций, как возможных альтернатив импортным клеям.

Ключевые слова: блокированный полиизоцианат, клеевая композиция, прочность связи, праймер.

Известно, что применяемый в производстве армированных резинотехнических изделий клей «Хемосил» производства фирмы «Хенкель» Германия является не только дорогостоящим материалом, но и рекомендуется к импортозамещению, исходя из стратегии в области материаловедения в части целесообразности развития малотоннажного отечественного производства. В работе приводятся данные, которые могут послужить основанием для организации такого производства. Приведенные особенности изготовления клеевых композиций на основе блокированного полиизоцианата могут быть использованы для практической реализации, учитывая уже отработанную в производстве (на базе ООО «Эластхим») технологию получения основных компонентов клеевых композиций. Поэтому потенциальным производителям клея отечественного производства гораздо проще будет устранять возникающие проблемы в технологическом процессе изготовления клея.

Что касается непосредственного использования блокированного полиизоцианата в клеевой композиции, то обращают на себя внимание, прежде всего, особенности его структуры. Используемый для блокирования полиизоцианат имеет только две концевые изоцианатные группы, в отличие от ранее используемого клея «Лейконат» [1], который, исходя из структуры - n, n', n'' -трифениленметантриизоцианата, имеет три изоцианатные группы, способные к образованию трехмерной пространственной сетки в клеевой пленке, связывая тем самым химическими связями поверхность металлического субстрата с макромолекулами каучука.

Учитывая необходимость создания в клеевой пленке сетки пространственных связей, обеспечивающей прочные адгезионные контакты между субстратом и резиновым массивом,

авторы направляют исследования на возможность модификации стальной поверхности субстрата с целью образования гидроксильных групп. Один из приведенных в статье технологических приемов позволяет осуществить их образование. Как следствие этого явления, происходит повышение прочности адгезионного контакта за счет уретановых связей, образующихся в результате взаимодействия деблокированных изоцианатных групп с гидроксильными группами субстрата.

Для окончательной реализации в клеевой пленке сетки пространственных связей, в исследуемой клеевой композиции используются праймеры на основе бутадиевнитрильного и хлоропренового каучуков, пластицированные блокированным полиизоцианатом, практически такого же состава, как в клеевой композиции. Этот технологический прием обусловлен возможностью создания трехмерной структуры в клеевой пленке за счет образования аллофанатных связей. В свою очередь, положительная роль в клеевой композиции эластомерных праймеров доказана авторами на примере их использования в клее «Хемосил» [2].

Так, присутствие в клеевой пленке полимера с эластической составляющей может способствовать улучшению эксплуатационных свойств, в частности, как показано, повышению температуростойкости клеевого шва. Вид термомеханических кривых (рис. 1), ранее приведенных в статье [2], объясняет полученный результат тем, что хлорированный полимер клеевой композиции «Хемосил» в температурном интервале 100–140 °C находится в вязкотекучем состоянии, тогда как при использовании эластомерных праймеров клеевая пленка в этом температурном интервале находится в высокоэластическом состоянии.

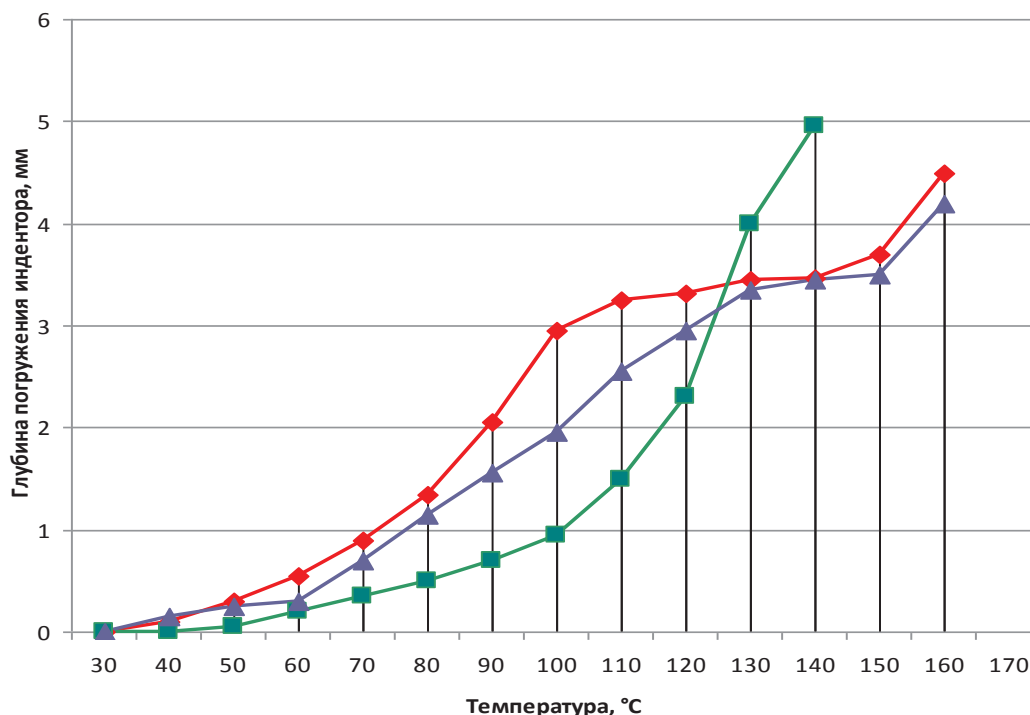


Рис. 1. Термомеханические кривые клея Хемосил 211 и клея с праймерами:
нижняя кривая – ТМК клея Хемосил 211; средняя – ТМК клея Хемосил 211 с праймером на основе БHKC-40AMH;
верхняя – ТМК клея Хемосил 211 с праймером на основе СКФ-26.

Таким образом, если клеевая композиция «Лейконат» была представлена одним составом, то, как показывают проведенные нами исследования, формирование клеевой пленки должно осуществляться двумя составами: клеевой композиции с блокированным полиизоцианатом и композиции с праймером.

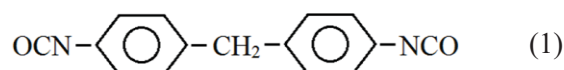
Целью проведенных исследований является отработка технологических особенностей получения клеевой композиции для реализации полученных данных в условиях производственного изготовления. Если принять во внимание экономическую целесообразность, то полученная клеевая композиция может быть альтернативой клею «Хемосил».

Экспериментальная часть

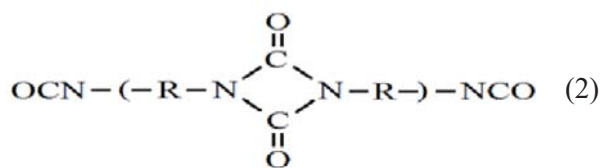
В качестве полиизоцианата использовался продукт китайского производства (WANNATE PM – 200). Большинство поставок этого полиизоцианата свидетельствует о содержании изоцианатных групп в пределах 31–32 %. Товарный продукт представляет собой жидкость с вязкостью по Брукфилду около 200 сПз. Хотя сам мономер – кристаллическое вещество с $T_{пл} = 40–41^\circ\text{C}$ [3]. Из этого следует, что количество мономерных звеньев 4,4'-дифениленметандиизоцианата (рис. 2, (1)), связанных уретдионовыми группами (рис. 2, (2)) относи-

тельно невелико. Как свидетельствуют производители и поставщики, полиизоцианат представлен в основном димерами.

Схема блокирования полиизоцианата (БКПИЦ), представлена образованием БКПИЦ линейного строения (рис. 2, (3)).



Часть структуры мономера без NCO-групп обозначена как – R



Часть структуры полиизоцианата без NCO-групп далее в тексте обозначена как – R'

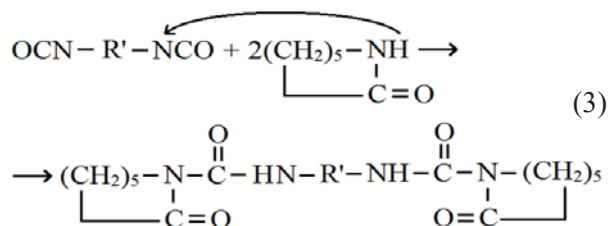


Рис. 2. Схема образования блокированного полиизоцианата (3) линейного строения, мономера (1) и его полиизоцианата (2)

Для изготовления клеевых композиций были использованы три типа блокированных полиизоцианатов: БКПИЦ-40, БКПИЦ-50 и БКПИЦ-52, прежде всего, отличающиеся количеством полиизоцианата (ПИЦ), взятого для

блокирования ϵ -капролактамом. В приведенной аббревиатуре цифры означают, соответственно, содержание ПИЦа, %, мас. Ниже приведены остальные компоненты, применяемые в процессе блокирования, %, мас. :

БКПИЦ-40 - ϵ -капролактама – 45, канифоли – 15;

БКПИЦ-50 - ϵ -капролактама – 45, канифоли – 5;

БКПИЦ-52 - ϵ -капролактама – 43,4; канифоли – 4,6.

Процесс блокирования осуществлялся в фарфоровом реакторе при капельном дозировании ПИЦа в расплав ϵ -капролактама и канифоли. В реактор подавался аргон. «Подушка» из аргона над расплавом выполняла ограничительную функцию попадания влаги в реакционную среду. Температура процесса блокирования – 75 ± 5 °С. Все три продукта при 20 °С и ниже – стеклообразные. Но первые два, хранившиеся при 25–30 °С, приобретают пластичность. Последний в этих условиях остается стеклообразным.

Клеевые композиции: БКПИЦ-40 Prim – 50 %-ный раствор БКПИЦ-40 в ацетоне; БКПИЦ-50 Prim. – 50 %-ный раствор БКПИЦ-50 в ацетоне.

Клеевые композиции с праймером ПР-1 изготавливали посредством пластикации бутадиен-нитрильного каучука – БНКС-40АМН блокированным полиизоцианатом БКПИЦ-52 на лабораторных вальцах 320 160/160 при температуре валков 30–40 °С. Процесс пластикации заканчивали по достижению вязкости по Муни 30–35 единиц. В итоге клеевая композиция с праймером ПР-1 представляла собой 20 %-ный раствор пластицированного БНКС-40АМН в ацетоне.

Клеевая композиция с праймером ПР-2 представляла собой механическую смесь каучука БНКС-40АМН с БКПИЦ-40, растворенную в ацетоне, при соотношении компонентов раствора 12, 33, 55 % мас. соответственно.

Клеевые композиции использовали для приготовления резинометаллических образцов в соответствии с ГОСТ 209-75 (рис. 3).

Резиновая смесь массива (2) на основе БНКС-40АМН, изготовленная с использованием стандартной рецептуры [4, с. 126] и помещенная вместе с образцом в пресс-форму, вулканизовалась при температуре 155 °С в вулканизационном прессе ПХГ 600х600.

Испытания образцов проводили на разрывной машине МР-05-1 при скорости движения нижнего зажима 90 мм/мин.

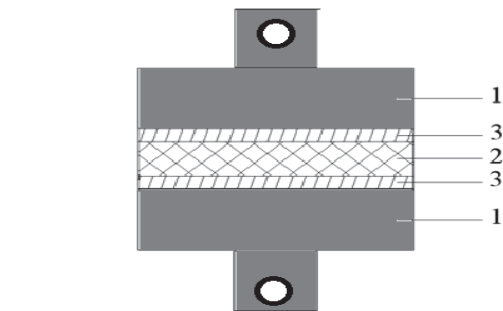


Рис. 3. Схема образца для испытания по ГОСТ 209-75 – определение прочности связи резины с металлом при отрыве: 1 – металлические диски; 2 – резиновый массив; 3 – клеевая пленка

Для получения ИК-спектров клеевых композиций использовался ИК-Фурье-спектрометр. Для этого образец в виде металлического диска с нанесенным на его модифицированную поверхность первого слоя клеевой композиции термостатировали при 150 °С в течение 30 мин. После охлаждения при комнатной температуре и затвердевания клеевой пленки, ее счищали скальпелем. Препарат в виде порошка направляли для получения ИК-спектра на приборе ИК-Фурье Nicolet 6700.

Обсуждение результатов

Прежде всего необходимо отметить, что к особенностям применения клеевых композиций на основе блокированных полиизоцианатов следует отнести необходимость модификации поверхности металлического субстрата. Модификация металлической поверхности (использовалась – сталь 3) осуществлялась погружением стальных дисков (диски изображены на рис. 3) в кипящую воду на 3–5 мин. При этом образование гидроксидов железа вполне возможно. Это следует из того, что поверхностный стехиометрический кристалл при действии таких факторов как температурное и, или механическое воздействие, становится несовершенен [5]. Поэтому в соответствии с теорией Френкеля и Шоттки некоторые положительно и отрицательно заряженные ионы могут стать подвижными, то есть способными к реакции с влагой.

После процесса модификации на поверхность субстрата наносилась клеевая композиция и ее термостатирование при 150 °С приводило к взаимодействию изоцианатных групп деблокированного полиизоцианата с гидроксильными группами, находящимися на поверхности субстрата, образуя при этом уретановые связи в виде своеобразных мостиков (рис. 4).

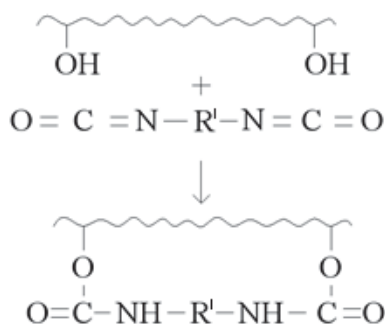


Рис. 4. Схема взаимодействия изоцианатных групп с гидроксильными группами поверхности субстрата

Уретановые связи в ИК-спектре поверхностной клеевой пленки характеризуются деформационными колебаниями в области 1710 см⁻¹, что подтверждается справочными материалами [6].

Технологическая особенность изготовления клеевых композиций на основе блокированных полиизоцианатов заключается в том, что их синтез должен приводить к получению продуктов линейного строения (рис. 2). В противном случае, если во время проведения синтеза в реакционной среде присутствуют следы влаги, то нельзя исключить образование полимочевин по указанной ниже схеме (рис. 5), а также – биуретовых структур (рис. 6), оказывающих как и полимочевины негативное влияние на адгезионные свойства.

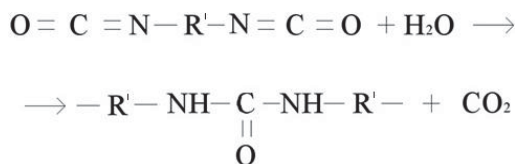


Рис. 5. Схема образования полимочевин

Мочевинного типа связи полимочевин, как и связи биуретовых структур, имея общую NH-группу, характеризуются деформационными колебаниями в области 1660 см⁻¹, что также подтверждается справочными данными, приведенными в ссылке [6].

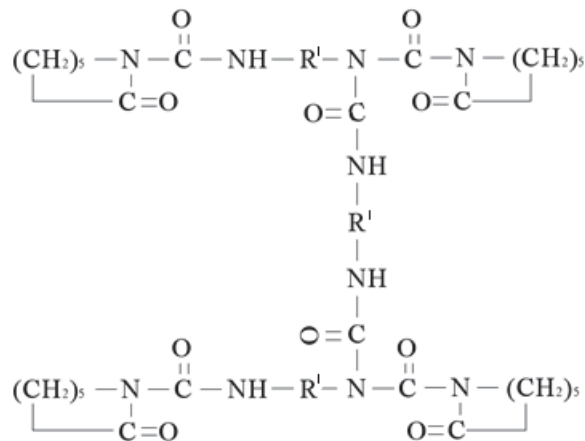


Рис. 6. Схема образования биуретовых структур

После нанесения второго слоя клеевой композиции, деблокированные изоцианатные группы блокированных полиизоцианатов, находящихся в праймерах ПР-1 и ПР-2, способны к образованию аллофанатных связей с уретановыми связями поверхностью металла и амидных связей с макромолекулой каучука (МК) резинового массива по схеме, указанной ниже (рис. 7).

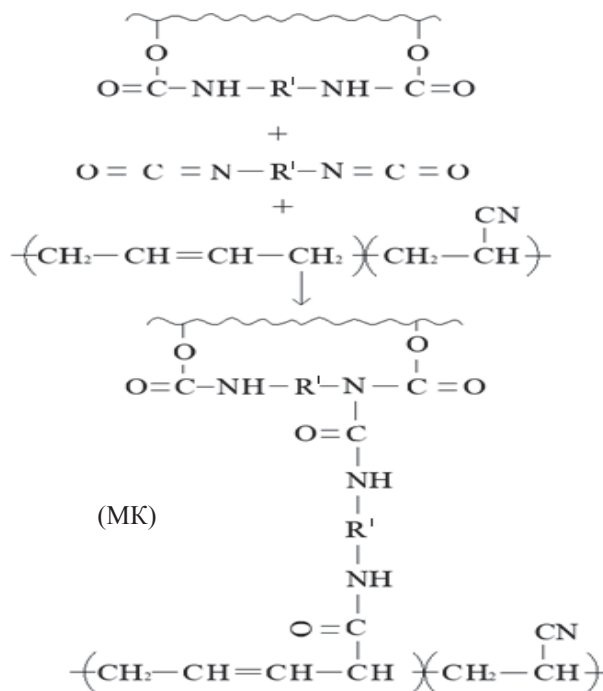


Рис. 7. Схема образования аллофанатных и амидных связей между поверхностью металла и резиновым массивом

Как показали проведенные ранее исследования [7], необходимость использования праймеров на основе эластомеров способна расширить эксплуатационные свойства клеевой композиции в целом. Процесс изготовления прай-

меров может осуществляться на вальцах. После роспуска БНКС-40АМН во вращающийся запас вводится измельченный с размером частиц 2–3 мм блокированный полиизоцианат, выполняющий функцию пластикатора. В данном случае, для пластикации БНКС-40АМН использовался БКПИЦ-52. При меньшем содержании ПИЦа в блокированном полиизоцианате вальцовая масса липнет к валкам. При максимальном использовании полиизоцианата, равном 52 % мас., негативные процессы практически не имеют места. В этом случае блокированный полиизоцианат находится в стеклообразном со-

стоянии, что связано с присутствием в продукте небольшого количества ε -капролактама. Так, при 40 %-ном содержании полиизоцианата в блокированном продукте, свободного ε -капролактама остается 12 % (основная его часть блокирует полиизоцианат), тогда как при 52 % остается не более 1 % ε -капролактама. Таким образом, в первом случае относительно большее количество свободного ε -капролактама оказывает пластифицирующий эффект, что приводит в процессе переработки блокированным полиизоцианатом с каучуками к указанному выше артефакту.

**Модификация поверхности субстрата, клеевые композиции,
технология нанесения клея**

№ опыта	Модификация поверхности субстрата (1); клеевые композиции (2); технология нанесения клея (3)	Прочность связи, МПа
1	1. Модификация водой, 100 °С × 3–5 мин 2. БКПИЦ-40 Prim 2. Клей с праймером ПР-1) 3. Нанесение клея БКПИЦ-40Prim – 1-й слой (термостатирование 150 °С × 10 мин) 3. Нанесение клея с праймером ПР-1 – 2-й слой (без термостатирования, с сушкой при комнатной температуре – 30 мин)	3,0
2	1. Модификация водой, 100 °С × 3–5 мин 2. БКПИЦ-50 Prim 2. Клей с праймером ПР-1 3. Нанесение клея БКПИЦ-50Prim – 1-й слой (термостатирование 150 °С × 10 мин) 3. Нанесение клея с праймером ПР-1 – 2-й слой (без термостатирования, с сушкой при комнатной температуре – 30 мин)	4,5
3	1. Модификация водой, 100 °С × 3–5 мин 2. Клей с праймером ПР-2 3. Нанесение клея с праймером ПР-2 – 1-й слой (термостатирование 150 °С × 10 мин) 3. Нанесение клея с праймером ПР-2 – 2-й слой (без термостатирования, с сушкой при комнатной температуре – 30 мин)	4,9

В таблице приведены данные, полученные с учетом отмеченных технологических особенностей изготовления и применения исследуемых клеевых композиций.

Во-первых, значения разрывной прочности образцов с модифицированной поверхностью субстрата, как правило, превышают 3,0 МПа. В то время как при использовании немодифицированной поверхности дисков разрывная прочность образцов характеризовалась средним статистическим значением – 2,0 МПа. То есть прочность в некоторых случаях превышала приведенные указанные ее значения.

Подобный факт можно было ожидать, если принять во внимание, что при использовании клея «Лейконат», одной из рекомендаций было – промывание поверхности металлического субстрата [1, с. 137]. Поэтому с определенной вероятностью можно было предположить, исходя из теории Френкеля и Шоттки, возникно-

вание поверхностных гидроксильных групп, которые могут возникнуть также за счет присутствия в воздухе следов влаги.

Кстати, авторы настоящей статьи на первоначальных стадиях работы с клеевыми композициями, указанными в экспериментальной части, после механической обработки поверхности дисков, промывали их нефрасом и ацетоном, наблюдая значительный разброс значений разрывной прочности образцов – от 1,5 до 3,0 МПа. И только с использованием указанного приема модификации поверхности разброс находился в пределах 3–5 МПа.

Вторая технологическая особенность – это использование праймеров. Как свидетельствуют опытные данные, приведенные в таблице, каждый используемый каучук в праймере может быть пластифицирован блокированным полиизоцианатом, либо находиться с ним в механической смеси.

Судя по относительно близким значениям прочности, приведенным в опытах 2 и 3, можно использовать тот технологический прием, который требует наименьших затрат при изготовлении и применении клеевых композиций.

Выводы

В соответствии с выявленными технологическими особенностями изготовления и применения клеевых композиций на основе блокированных полиизоцианатов (БКПИЦ) были реализованы следующие технологические приемы:

1. Модификация стальной поверхности субстрата, приводящая в итоге к образованию гидроксильных групп, способных к взаимодействию с изоцианатными группами деблокированного полиизоцианата.

2. Использование капельного дозирования полиизоцианата, способствующего в большей степени образованию БКПИЦ линейной структуры.

3. Использование аргона для создания «подушки» над расплавом реакционной массы, препятствующей проникновению влаги, ограничивая тем самым образование полимочевин.

4. Реализация клеевой композиции с праймером на основе бутадие-нитрильного каучука, пластицированного БКПИЦ.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Кардашов, Д. А. Конструкционные клеи / Д. А. Кардашов. – М.: Химия, 1980. – 288 с.
2. Пучков, А. Ф. Использование лактамсодержащих пластизолов галогидрированных полимеров для повышения прочности крепления этилен-пропиленовой эластомерной композиции к металлу / А. Ф. Пучков, М. П. Спиридонова, С. Д. Кособокова // Клеи. Герметики. Технологии. – 2023. – № 2. – С. 43–48.
3. Кабанов, В. А. Энциклопедия полимеров. В 3 т. Т. 3 / В. А. Кабанов (глав. ред.), М. С. Акутин, Н. Ф. Бакеев и др. // Сов. Энци. – 1977. – 829 с.

4. Справочник резинщика. Материалы резинового производства: ред. коллегия: П. А. Захарченко [и др.]. – М.: Химия. – 1971. – С. 126.

5. Орлов, А. Н. Энергии точечных дефектов в металлах / А. Н. Орлов, Ю. В. Трушин – Москва : Энергоатомиздат, 1983. – 80 с.

6. Тарасевич, Б. Н. ИК-спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы / Б. Н. Тарасевич. – М.: химический факультет МГУ, 2012. – 54 с.

7. Пучков, А. Ф. Клеевая композиция на основе блокированного полиизоцианата с праймером из СКФ-26 / А. Ф. Пучков, М. П. Спиридонова, С. Д. Кособокова, Д. А. Крюкова // Известия ВолгГТУ : научный журнал № 12 (271) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2022. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»). – С. 125–129.

REFERENCES

1. Kardashov, D. A. Konstrukcionnye klei / D. A. Kardashov. – M.: Himiya, 1980. – 288 s.
2. Puchkov, A. F. Ispol'zovanie laktamsoderzhashchih plastizolej galoidirovannyh polimerov dlya povysheniya prochnosti krepneniya etilen-propilenovoj elastomernoj kompozicii k metallu / A.F. Puchkov, M.P. Spiridonova, S.D. Kosobokova // Klei.Germetiki.Tekhnologii. – 2023. – № 2. – S. 43–48.
3. Kabanov, V. A. Enciklopediya polimerov. V 3 t. T. 3 / V.A. Kabanov (glav. red.), M.S. Akutin, N.F. Bakeev i dr. // Sov. Enc. – 1977. – 829 s.
4. Spravochnik rezinshchika. Materialy rezinovogo proizvodstva: red. kollegiya: P.A. Zaharchenko [i dr.]. – M.: Himiya. – 1971. – S. 126.
5. Orlov, A. N. Energii tochechnyh defektov v metallah / A. N. Orlov, YU.V. Trushin – Moskva : Energoatomizdat, 1983. – 80 s.
6. Tarasevich, B. N. IK-spektry osnovnyh klassov organicheskikh soedinenij. Spravochnye materialy / B.N. Tarasevich – M.: himicheskij fakul'tet MGU, 2012. – 54 s.
7. Puchkov, A. F. Kleevalaya kompoziciya na osnove blokirovannogo poliizocianata s prajmerom iz SKF-26 / A.F. Puchkov, M.P. Spiridonova, S.D. Kosobokova, D.A. Kryukova // Izvestiya VolgGTU: nauchnyj zhurnal №12 (271) / VolgGTU. – Volgograd, 2022. – (Seriya «Himiya i tekhnologiya elementoorganicheskikh monomero i polimernyh materialov» – S. 125–129.

A. F. Puchkov, M. P. Spiridonova, D. S. Svinuhov, S. D. Kosobokova

TECHNOLOGICAL FEATURES OF MANUFACTURING AND APPLICATION OF ADHESIVE COMPOSITIONS BASED ON BLOCKED POLYISOCYANATES

**Volzhsky Politechnical Institute (branch)
Volgograd State Technical University**

Abstract. The article presents the technological features of the manufacture of adhesive compositions based on blocked polyisocyanates, as well as the results of the application of the developed technologies and formulations of adhesive compositions as possible alternatives to imported adhesives.

Keywords: blocked polyisocyanate, adhesive compositions, bond strength, primer, technological features.