

На правах рукописи



Кейбал Наталья Александровна

**Модификация клеевых составов на основе полихлоропрена
новыми эпокси- и аминоксодержащими промоторами
адгезии**

Специальность 02.00.06. – Высокомолекулярные соединения

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Волгоград - 2006

Работа выполнена на кафедре “Химическая технология полимеров и промышленная экология” Волжского политехнического института (филиала) Волгоградского государственного технического университета

Научный руководитель	доктор технических наук, профессор Каблов Виктор Федорович
Официальные оппоненты	доктор технических наук, профессор Думский Юрий Виссарионович кандидат технических наук, доцент Клочков Валерий Иванович
Ведущая организация	Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова

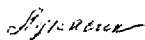
Защита диссертации состоится 22 декабря 2006 г в 10 час 00 мин на заседании диссертационного совета Д212.028.01 при Волгоградском государственном техническом университете, по адресу: 400131, г. Волгоград, пр. Ленина, 28.

Отзывы на автореферат отправлять по адресу: 400131, г. Волгоград, пр. Ленина, 28.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ВолГТУ

Автореферат разослан 17 ноября 2006 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Лукастик В.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. В настоящее время в резиновой промышленности и в быту широко используются клеи на основе полихлоропрена, которые предназначены для крепления резин друг к другу и к металлам. Несмотря на распространенность клеев данного вида для них характерны сравнительно невысокие адгезионные показатели. Разработка клеевых составов на основе новых полимеров не всегда экономически оправдана и поэтому использование промоторов адгезии, вводимых в клеевые составы в незначительных количествах и обеспечивающих повышение эксплуатационных свойств клеев, выпускаемых в промышленном масштабе, является актуальной задачей.

Перспективными соединениями для разработки новых промоторов адгезии являются адгезионно-активные соединения содержащие амино- и эпокси-группы.

В качестве аминосодержащих соединений определенный интерес представляют также кубовые отходы производства анилина, отличающиеся пониженной летучестью и достаточно стабильным составом. Утилизация этих отходов также является актуальной экологической задачей.

Работа выполнена в соответствии с тематическим планом г/б НИР "Новые многокомпонентные полимерные материалы с элементсодержащими модификаторами различной природы" (номер проекта 08.02.015) в рамках научно-технической программы Министерства образования РФ "Научные исследования высшей школы по приоритетным направлениям науки и техники". Программа 202. Новые материалы.

Цель работы. Модификация клеевых составов на основе полихлоропрена новыми эпокси- и аминосодержащими промоторами адгезии.

Научная новизна. Выявлены научные закономерности создания новых клеевых композиций на основе полихлоропрена, заключающиеся в модификации клеевых составов промоторами адгезии на основе эпоксисоединений и производных анилина.

Установлено, что при введении разработанных промоторов адгезии в клеевые составы на основе полихлоропрена происходит химическая модификация макромолекул полихлоропрена, приводящая к увеличению их гибкости и подвижности и, как следствие, к более глубокой диффузии во внутренние слои склеиваемых вулканизатов.

Разработаны промоторы адгезии повышенной эффективности, полученные на основе эпоксидной смолы, глицидилового эфира метакриловой кислоты, эпихлоргидрина и кубовых отходов производства анилина, позволяющие значительно повысить прочностные показатели при склеивании изделий из вулканизатов на основе различных каучуков и при их креплении к металлу.

Практическая значимость. Разработаны новые промоторы адгезии для клеевых композиций на основе полихлоропрена, применение которых в товарных клеях позволяет значительно повысить прочность клеевого крепления при склеивании изделий из вулканизатов на основе различных каучуков и при их креплении к металлической поверхности, улучшить качество и потребительские свойства хлоропреновых клеев при незначительной стоимости предлагаемых промоторов адгезии. Кроме того, использование кубовых отходов производства анилина при получении указанных продуктов дает возможность утилизировать их в технически ценные продукты.

Новизна предложенных в работе новых технических решений подтверждена 15 патентами РФ. Результаты работы внедрены в учебный процесс подготовки специалистов по специальности 25.06.00 «Технология переработки пластических масс и эластомеров».

Апробация работы. Основные результаты исследований представлены на 9, 10, 11, 12 Межвузовской научно-практической конференции молодых ученых и студентов (Волжский, 2003, 2004, 2005, 2006), 10 Юбилейной научно-практической конференции, НИШП (Москва, 2003), Межрегиональной научно-практической конференции (Волжский, 2004, 2005), 8 Региональной конференции молодых исследователей Волгоградской области (Волгоград, 2004), Международной конференции по каучуку и резине (Москва, 2004), 9

Международной научно-практической конференции (Пенза, 2004), 10 Международной научно-технической конференции “Наукоемкие химические технологии - 2004” (Волгоград, 2004); 3 Международной научно-практической конференции “Динамика научных достижений – 2004” (Днепропетровск, 2004), 11 Всероссийской научно-практической конференция (с международным участием): Резиновая промышленность – продукция, материалы, технология, инвестиции (Москва, 2005), 11 Международной научно-практической конференции: Резиновая промышленность – сырье, материалы, технологии (Москва, 2005), Международной научно-практической конференции “Дни науки - 2005” (Днепропетровск, 2005), Всероссийской конференции: Индустрия наносистем и материалы (Москва, 2005, 2006), конкурсе “Лучший аспирант РАН” с получением гранта (Москва, 2006).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 37 печатных работ, в том числе 6 статей в центральной печати и 15 патентов РФ.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения; трех глав; выводов; библиографического списка, содержащего 230 наименований. Работа изложена на 150 страницах, содержит 25 рисунков и 40 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Объекты и методы исследований

Для получения промоторов адгезии в настоящей работе использовались: эпоксидная диановая смола ЭД-20 (ГОСТ 10587-76), глицидиловый эфир метакриловой кислоты (ТУ 6-09-15-350-78), эпихлоргидрин (ГОСТ 12844-74), кубовые отходы производства анилина.

Для изучения влияния исследуемых промоторов адгезии на прочность клеевого крепления использовались: полихлоропреновые клея марок 88НТ (ТУ 2252-033-45539771-2000), 88СА (ТУ 381051760-89), 88НП (ТУ 2385-003-31854575-00); стандартные вулканизаты на основе каучуков: СКИ-3, СКЭП-40, СКН-18, ХК.

Строение синтезированных промоторов адгезии подтверждено данными ИК, ПМР - спектральных исследований и элементным анализом. ИК-спектральный анализ веществ осуществлялся на SPECORD M82.

Надмолекулярная структура клеевых пленок исследована с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) JSM-35CF.

Для определения глубины проникновения клея в материал вулканизата использовался локальный электронно-зондовый микроанализ (РМА) - рентгеновский микроанализатор энергодисперсионного типа Link 860.

Испытания клеевых соединений проводились в соответствии с ГОСТ 209-75 и РТМ 1.2.126-88.

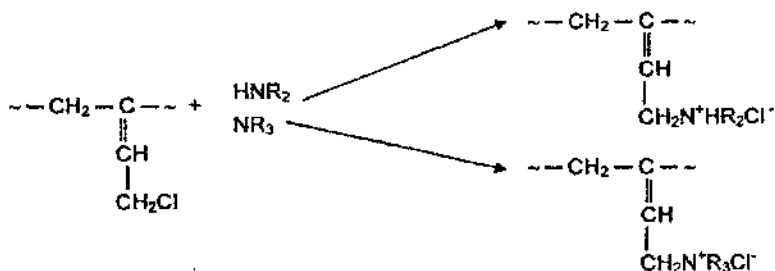
2. Исследование механизма формирования клеевого шва и его влияния на прочность клеевого крепления при склеивании вулканизатов на основе различных каучуков

В результате проведенных исследований нами установлено, что при взаимодействии эпоксидной смолы ЭД-20, глицидилового эфира метакриловой кислоты и эпихлоргидрина с кубовыми отходами производства анилина образуются продукты, которые содержат в своём составе остаточные эпоксидные, гидроксильные группы, группировки ароматических аминов, наличие которых подтверждено данными ПМР и ИК спектральных исследований.

Выявлено, что указанные продукты могут быть использованы в качестве промоторов адгезии для клеевых составов на основе полихлоропрена. Как известно, атом хлора в макромолекуле полихлоропрена в звеньях структуры 3,4 может легко переходить в аллильное положение, в котором он обладает повышенной реакционной способностью и является активной точкой полимерной цепи.

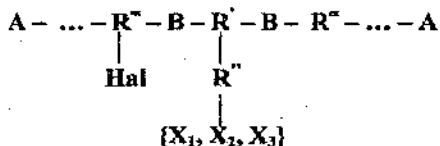
Возможная схема модификации макромолекул полихлоропрена по указанным звеньям разработанными промоторами адгезии подтверждена ИК-спектральными исследованиями, элементным анализом и представлена на схеме.

Схема модификации полихлоропрена



На основании приведенной схемы модификации полихлоропрена и анализа литературных источников нами предложена модель полимера с повышенными адгезионными свойствами. Установлено, что для получения адгезива с повышенными адгезионными свойствами в его макромолекуле необходимо иметь набор определенных функциональных групп.

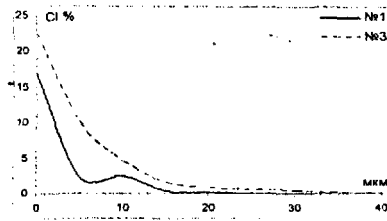
Модель полимера с повышенными адгезионными свойствами



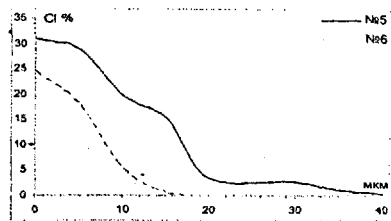
A – участок цепи, обеспечивающий кристаллизуемость материала (звенья 1,4-транс изомера); **R'** – метиленовая или этиленовая группа; **R''** – алкиленовая группа, обеспечивающая повышенную подвижность X-группы; **R'''** – непредельный (аллильный) радикал (придает макромолекуле гибкость); **B** – группа, обуславливающая подвижность макромолекулярных цепей; **Hal** – атом хлора; **{X₁, X₂, X₃}** – функциональные группы, содержащие атомы азота, галогенов и гидроксильные группы.

Для подтверждения данной модели были проведены экспериментальные исследования клеевого крепления вулканизатов на основе различных каучуков.

Определение глубины проникновения клея в вулканизаты при склеивании осуществлялось с применением локального электронно-зондового микроанализа. В результате проведенных исследований, было установлено, что глубина проникновения клея в вулканизат на основе СКИ-3, по данным профилирования хлора, увеличивается от 16 мкм до 33 мкм. Аналогичные результаты получены для вулканизатов на основе СКЭП-40 (рис.1).



Вулканизат на основе СКН-3
 №1 - исходный клей
 №3 - модифицированный клей



Вулканизат на основе СКЭП-40
 №6 - исходный клей
 №5 - модифицированный клей

Рис.1 – Профили распределения Cl в направлении поперечному клеевому шву

На основании полученных результатов нами предложена модель формирования клевого шва с учетом межсегментального (диффузионного) слоя.

На рис. 2 представлены электронные микрофотографии поперечных сечений образцов вулканизатов с клеевым швом.

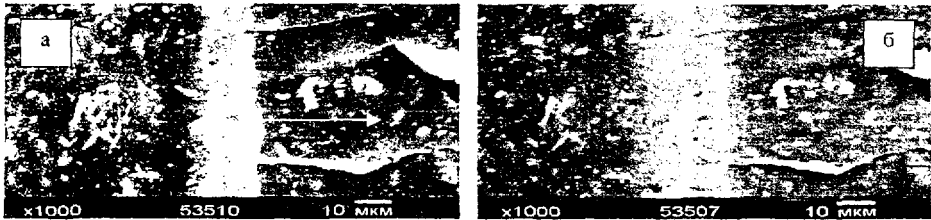


Рис.2 – РЭМ снимки поперечных сечений образцов вулканизатов с клеевым швом (а - исходный, б - модифицированный)

Установлено, что немодифицированный клеевой шов имеет более четкую структуру, тогда как модифицированный клеевой шов размыт. Более яркая окраска немодифицированного клеевого шва объясняется композиционным контрастом изображения, в котором Cl-содержащие области выглядят тем ярче, чем выше концентрация хлора. Более бледная окраска модифицированного клеевого шва свидетельствует о диффузии полихлоропрена вглубь вулканизата. Увеличение ширины клеевого шва, также может быть связано с взаимной диффузией полимеров.

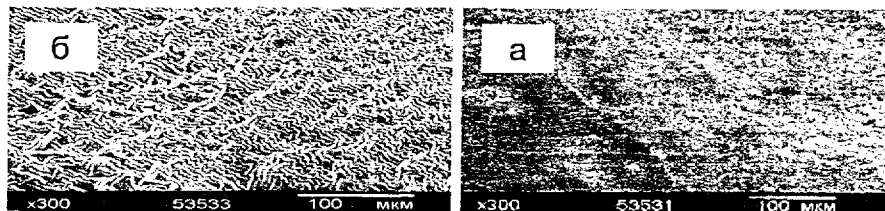


Рис.3 - РЭМ снимки клеевых пленок на основе полихлоропрена (а-исходная, б-модифицированная)

Поверхность клеевой пленки содержащей промоторы адгезии характеризуется также более рельефной структурой, что подтверждается микрофотографиями, представленными на рис. 3. Более развитая структура клеевой пленки способствует увеличению площади контакта между адгезивом и субстратом, что повышает прочность клеевого крепления.

3. Исследование влияния промоторов адгезии на прочность клеевого крепления при склеивании вулканизатов на основе полиизопренового каучука

Были проведены комплексные исследования влияния типа и содержания промоторов адгезии, марки клеевого состава и различных технологических факторов на прочность клеевого крепления вулканизатов на основе различных каучуков друг к другу и к металлу.

Установлено, что при одновременном введении в состав клеев марки 88НТ промотора адгезии на основе эпоксидной смолы ЭД-20 и кубовых отходов производства анилина (КА) адгезионные показатели клеевого крепления вулканизатов на основе СКИ-3 значительно повышаются (рис.4а).

Как следует из полученных данных, наиболее эффективным является промотор адгезии, полученный при соотношении ЭД-20:КА - 60:40 (КА-40), при введении которого в количестве 1,0% от массы клея достигнуты наилучшие результаты. Так, прочность при сдвиге у исходного клея составляет 0,61 МПа, а с использованием КА-40 - 0,99 МПа. Введение в клеевые композиции только ЭД-20 или только КА незначительно повышает адгезионную прочность клеев.

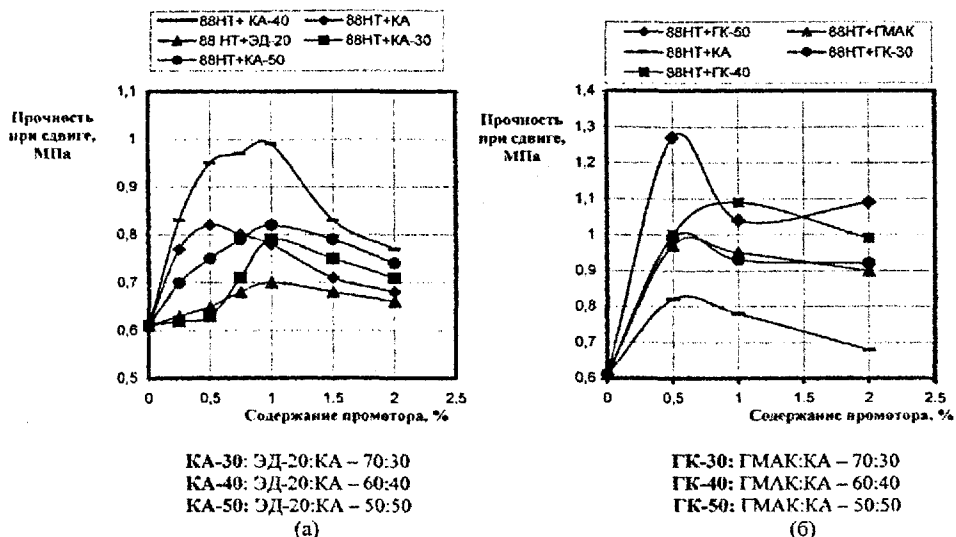


Рис. 4 - Влияние содержания промоторов в клеевой композиции на адгезионные свойства клея 88HT

В качестве промотирующих добавок использовались также продукты взаимодействия глицидилового эфира метакриловой кислоты (ГК) и кубовых отходов производства анилина. Полученные результаты представлены на рис.4б.

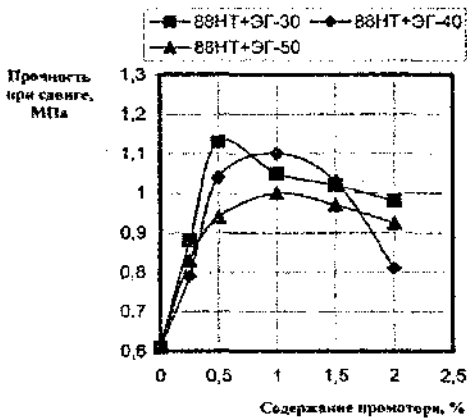
Установлено, что наиболее эффективным является промотор адгезии, полученный при соотношении ГМАК:КА - 50:50 (ГК-50), при введении которого в количестве 0,5% от массы клея прочность клеевого крепления достигает своего максимального значения. Так, прочность при сдвиге у исходного клея составляет 0,61 МПа, а с использованием указанного продукта ГК-50 1,27 МПа.

В качестве промоторов адгезии являются эффективными и продукты взаимодействия эпихлоргидрина (ЭПХГ) и КА (рис. 5а).

Выявлено, что наиболее эффективным является промотор адгезии, полученный при соотношении ЭПХГ:КА - 70:30 (ЭГ-30), при введении которого в количестве 0,5% от массы клея прочность клеевого крепления достигает 1,13МПа.

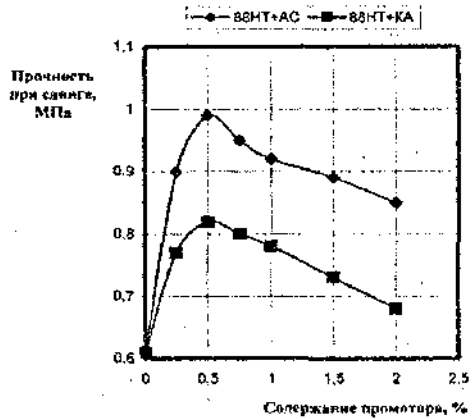
При производстве анилина, образующиеся кубовые отходы подвергаются дальнейшей обработке с целью выделения остатков анилина. После такой

обработки остается анилиновая смола (АС), которая включает в себя не более 15% анилина, динитроанилин и смолистые примеси.



ЭГ-30: ЭПХГ:КА – 70:30; ЭГ-40: ЭПХГ:КА – 60:40
ЭГ-50: ЭПХГ:КА – 50:50

(а)



(б)

Рис. 5 - Влияние содержания промоторов в клеевой композиции на адгезионные свойства клея 88НТ

Указанная смола также может использоваться в клеевых композициях на основе полихлоропрена в качестве промотора адгезии (рис.5б). Наиболее эффективным является содержание АС в количестве 0,5% от массы клея, при использовании такого количества промотора прочность клеевого крепления при сдвиге достигает своего максимального значения и составляет 0,99МПа.

Влияние, которое оказывают промоторы на адгезионную прочность клеев, в значительной степени зависит от состава самих клеев. Поэтому нами были проведены сравнительные исследования по их влиянию на прочность клеевого крепления при использовании хлоропреновых клеев различных марок. Изменения адгезионных показателей при введении в состав клеев 88СА и 88НП разработанных промоторов, аналогичны изменениям указанных показателей при склеивании вулканизованных резин клеем марки 88НТ, содержащим указанные промоторы адгезии.

Значительное влияние на прочность клеевого крепления оказывают такие факторы, как состав клеевой композиции, подготовка поверхности под склеивание, температура склеивания, толщина клеевой пленки, давление при склеивании и время выдержки склеиваемых деталей. Влияние указанных выше факторов на адгезионную прочность клеевых композиций представлено в табл. 1.

Таблица 1 - Влияние основных технологических факторов на адгезионную прочность клеевого крепления

Факторы	Прочность при сдвиге, МПа							
	КЛЕЙ 88НТ			КЛЕЙ 88СА			КЛЕЙ 88НП	
	Тип и содержание промотора в клеевой композиции							
	Исх.	ГК-50 (0,5%)	КА-40 (1%)	Исх.	ГК-40 (2%)	КА-40 (1%)	Исх.	ГК-50 (1%)
Время склеивания, час								
24	0,61	1,27	0,99	1,02	1,43	1,39	0,61	1,34
72	0,78	1,33	1,09	1,10	1,66	1,42	1,16	1,41
120	0,76	1,30	1,01	1,14	1,61	1,48	1,06	1,40
Нагрузка при склеивании, кг/см ²								
1	0,50	1,06	0,74	0,93	0,97	1,16	0,61	1,29
2	0,61	1,27	0,99	1,02	1,43	1,39	0,66	1,34
3	0,68	1,17	0,85	1,10	1,35	1,40	1,27	1,28
4	0,64	1,09	0,79	1,03	1,19	1,20	1,23	1,13
Толщина клеевой пленки, мм								
0,20 (1 слой)	0,61	1,27	0,99	1,02	1,43	1,39	0,61	1,34
0,42 (2 слоя)	0,96	1,38	1,09	1,26	1,67	1,65	1,22	1,47
0,50 (3 слоя)	1,00	1,27	1,26	1,44	1,38	1,69	1,57	1,73
0,64 (4 слоя)	0,89	1,22	1,13	1,21	1,37	1,68	1,22	1,59
Температура склеивания, °С (время склеивания 3 часа)								
40	0,70	0,82	0,75	0,89	1,23	1,14	1,00	1,13
60	0,85	1,02	0,97	1,09	1,35	1,25	1,16	1,29
80	0,75	0,79	1,19	1,15	1,46	1,38	1,08	1,22
90	0,60	0,85	0,80	0,89	1,05	1,14	1,03	1,17

Повышение адгезионной прочности в большинстве случаев не может быть достигнуто без создания наиболее оптимальных условий, обеспечивающих более полное взаимодействие между молекулами адгезива и субстрата. Поэтому нами были проведены исследования по влиянию различных факторов на адгезионные свойства клеевых креплений в совокупности друг с другом (табл. 2).

Таблица 2 – Оптимальные значения технологических факторов, обеспечивающие максимальную адгезионную прочность клеевого крепления

Тип промоторов и их содержание, %	Прочность при сдвиге при стандартных условиях*, МПа	Прочность при сдвиге, МПа	Давление при склеивании, кгс/см ²	Количество слоев клея	Время склеивания, час
88НТ					
КА-40, 1,0%	0,99	1,26	2	3	72
ГК-50, 0,5%	1,27	1,38	2	2	72
88СА					
КА-40, 1,0%	1,39	2,25	3	4	96
ГК-40, 2,0%	1,43	2,36	2	2	72

* - время склеивания – 24 часа, давление при склеивании – 2 кгс/см², количество слоев клея – 1.

4. Исследование влияния промоторов адгезии на прочность клеевого крепления при склеивании вулканизатов на основе этиленпропиленового каучука

Известно, что при склеивании резин из слабополярных или неполярных каучуков хлоропреновые клеи малоэффективны.

Поэтому было исследовано повышение адгезионных характеристик указанных клеевых композиций, которыми являются клея серии 88 к вулканизованному резинам на основе СКЭП путем введения в состав клеев исследуемых промоторов адгезии (табл.3).

Таблица 3 - Влияние типа промоторов адгезии и их содержания на адгезионные свойства клеев серии 88 при склеивании вулканизатов на основе СКЭП-40

Соотношения компонентов промотора адгезии	Содержание промотора, % Без промотора	Прочность при сдвиге, МПа		
		88НТ	88СА	88НП
ЭД-20:КА				
КА-30 (70:30)	0,5	1,03	1,59	1,21
	1,0	1,14	1,32	1,15
ГМАК:КА				
ГК-30 (70:30)	1,0	1,38	1,33	1,46
	2,0	1,55	1,37	1,23
	1,0	1,36	1,74	1,34
ЭПХГ:КА				
ЭГ-30 (70:30)	1,0	1,22	1,34	1,29
ЭГ-40 (60:40)	0,5	1,12	1,32	1,31
ЭГ-50 (50:50)	0,5	1,26	1,20	1,14
АС	0,5	1,29	1,36	1,48
	1,0	1,16	1,30	1,71

Результаты, полученные при исследовании влияния различных факторов на прочность клевого крепления вулканизатов на основе СКЭП-40 промотированными клеями аналогичны результатам, полученным при склеивании вулканизатов на основе СКИ-3.

5. Исследование влияния промоторов адгезии на прочность клевого крепления при склеивании вулканизатов на основе бутадиеннитрильного каучука

Установлено, что закономерности, выявленные при исследовании прочности клевого крепления рассмотренных выше вулканизатов на основе СКИ-3, СКЭП-40 проявляются и в случае склеивания вулканизатов на основе СКН-18 (табл.4).

Таблица 4 - Влияние типа промоторов адгезии и их содержания на адгезионные свойства клеев серии 88 при склеивании вулканизатов на основе СКН-18

Соотношения компонентов промотора адгезии	Содержание промотора, %	Прочность при сдвиге, МПа		
		88НТ	88СА	88НП
		Без промотора		
ЭД-20:КА				
КА-30 (70:30)	1,0	0,80	1,02	1,06
КА-50 (50:50)	2,0	0,65	0,99	1,17
ГМАК:КА				
ГК-30 (70:30)	2,0	0,96	0,98	1,01
ГК-40 (60:40)	0,5	0,76	1,03	1,03
	1,0	0,82	1,00	1,08
ЭПХГ:КА				
ЭГ-40 (60:40)	0,5	1,20	1,18	1,08
ЭГ-50 (50:50)	0,5	1,09	1,24	1,35
	2,0	1,10	1,38	1,05
АС	0,5	1,04	1,04	1,31
	1,0	0,89	1,27	1,50

6. Исследование влияния промоторов адгезии на прочность клевого крепления вулканизатов на основе различных каучуков к металлу

В системе резина – клей – металл чаще всего слабым звеном оказывается стык резины с клеем.

Таблица 5 – Влияние природы промоторов адгезии и их содержания в клеевой композиции на адгезионные свойства клея марки 88СА при креплении вулканизатов на основе различных каучуков к Ст.3

Наиболее оптимальные соотношения компонентов промоторов адгезии, масс.ч	Содержание промотора, %	Прочность при равномерном отрыве, МПа		
		Тип промотора		
		ЭД-20:КА	ГМАК:КА	ЭПХГ:КА
СКИ-3	0	1,20	1,20	1,20
70:30	1.0	1.91	1.53	1.29
60:40	0.5	1.65	1.97	1.70
СКЭП-40	0	1,38	1,38	1,38
70:30	0.5	1.93	1.75	1.40
	1.0	1.53	1.80	1.49
60:40	0.5	1.68	1.82	1.43
СКН-18	0	0,95	0,95	0,95
70:30	0.5	1.78	1.16	1.11
60:40	1.0	1.23	0.99	1.54

Нами были проведены исследования по влиянию природы промоторов адгезии на прочность клеевого крепления вулканизатов на основе различных каучуков к Ст3 (табл. 5).

Из таблицы 5 видно, что при введении оптимальных количеств указанных промоторов адгезии прочность клеевого крепления возрастает в среднем на 50-80%.

7. Исследование влияния промоторов адгезии на прочность клеевого крепления при склеивании вулканизатов на основе хлоропренового каучука

Повышение адгезионных характеристик указанных клеевых составов к вулканизатам на основе ХК возможно путем введения в состав клеев небольших количеств промотирующих адгезию добавок, представляющих собой продукты взаимодействия эпоксидной смолы ЭД-20, ГМАК, ЭПХГ и КПА.

Найдено, что при склеивании вулканизованных резин на основе хлоропренового каучука друг с другом клеями, содержащими разработанные промоторы адгезии, прочность клеевого шва превышает прочность резины-

разрыв, как правило, носит когезионный характер (по резине) даже при небольших количествах промоторов, порядка 0,05–0,5% от массы клея (табл. 6-7).

Таблица 6 - Влияние типа и содержания промоторов на адгезионные свойства клеев серии 88

Тип и соотношение компонентов промоторов адгезии	Содержание промотора, %	Марки клеев серии 88		
		88НТ	88СА	88НП
		Прочность при сдвиге, МПа		
Без промотора	0	0,73	0,71	0,66
ЭД-20:КПА				
КА-30 (70:30)	0,05	Разрыв по резине	0,71	0,66
	0,1		0,73	0,75
	0,25		0,75	0,77
	0,5		0,72	Разрыв по резине
КА-40 (60:40)	0,05	0,75	0,71	0,68
	0,1	0,77	Разрыв по резине	0,77
	0,25	Разрыв по резине	Разрыв по резине	0,89
	0,5		Разрыв по резине	Разрыв по резине
КА-50 (50:50)	0,05	Разрыв по резине	0,72	0,70
	0,1		0,77	0,74
	0,25		0,83	Разрыв по резине
	0,5		0,74	
ГМАК:КПА				
ГК-30 (70:30)	0,05	0,75	0,75	0,69
	0,1	0,79	0,78	0,74
	0,25	0,86	0,77	0,81
	0,5	Разрыв по резине	0,80	Разрыв по резине
ГК-40 (60:40)	0,05	0,75	0,78	Разрыв по резине
	0,1	0,77	0,84	
	0,25	Разрыв по резине	0,88	
	0,5		Разрыв по резине	
ГК-50 (50:50)	0,05	0,77	0,72	0,72
	0,1	0,81	0,77	Разрыв по резине
	0,25	0,87	0,75	
	0,5	Разрыв по резине	0,77	

Табл. 7-Влияние типа и содержания промоторов на адгезионные свойства клеев серии 88

Соотношение компонентов промоторов адгезии	Содержание промотора, %	Марки клеев серии 88		
		88НТ	88СА	88НП
		Прочность при сдвиге, МПа		
Без промотора	0	0,73	0,71	0,66
АС	0,05	0,77	0,83	Разрыв по резине
	0,1	0,81	Разрыв по резине	
	0,25	Разрыв по резине		
	0,5			
ЭПХГ:КПА				
ЭГ-30 (70:30)	0,05	0,75	0,79	0,80
	0,1	Разрыв по резине	0,87	Разрыв по резине
	0,25		Разрыв по резине	
	0,5			
ЭГ-40 (60:40)	0,05	0,77	0,81	0,71
	0,1	0,79	0,89	0,83
	0,25	Разрыв по резине	Разрыв по резине	Разрыв по резине
	0,5			
ЭГ-50 (50:50)	0,05	0,84	0,77	0,87
	0,1	Разрыв по резине	0,85	0,89
	0,25		Разрыв по резине	Разрыв по резине
	0,5			

Когезионный характер разрушения образцов можно объяснить диффузионной теорией адгезии (рис.6), согласно которой, при склеивании полярных резин возможна диффузия макромолекул адгезива или их участков вглубь поверхности субстрата.



а) клеевой шов содержащий промотор ГК-40 (0,5%)



б) клеевой шов без промотора

Рис. 6 – Микрофотографии клеевых швов образцов на основе ХК (х300 кратное увеличение)

С целью практического применения были проведены промышленные испытания клеев на основе полихлоропрена с разработанными промоторами адгезии (таблица 8).

Таблица 8 - Сравнительные прочностные характеристики исходных и модифицированных клеевых композиций серии 88

Испытания	Клей 88СА	Клей 88САМ
1. Вязкость по ВЗ-1	30,8	32,4
2. Прочность при сдвиге, МПа		
СКН-3	1,02	1,39
СКЭП-40	1,17	1,59
СКН-18	0,95	1,38
3. Прочность при равномерном отрыве, МПа		
СКН-3 – Ст3	1,20	1,91
СКЭП-40 – Ст3	1,38	1,93
СКН-18 – Ст3	0,95	1,78

Испытания показали, что применение промоторов адгезии повышает прочность клеевого крепления к металлу на 50-80%, в зависимости от типов промоторов. По технологическим показателям предлагаемые клеевые составы соответствуют требованиям, предъявляемым к клеевым составам серии 88, выпускаемым в настоящее время в промышленности.

Кроме этого, выявлено, что разработанные олигомерные промоторы адгезии на основе эпоксидной смолы ЭД-20, анилина и кубовых отходов производства анилина могут быть использованы как полифункциональные модификаторы для

резиновых смесей. Разработанные модификаторы позволяют улучшить сопротивление вулканизатов тепловому старению, повысить их адгезионные и другие технологические показатели. Предлагаемые модификаторы позволяют заменить дорогостоящий противостаритель - диафен ФП.

Проведены промышленные испытания, разработана техническая документация, выпущены опытные партии продуктов.

Выводы

1. Определены основные закономерности формирования клеевой пленки из полихлоропреновых клеевых композиций, содержащих в качестве промоторов адгезии эпокси- и аминоксодержащие соединения. Установлено, что при введении разработанных промоторов адгезии в клеевые составы на основе полихлоропрена происходит химическая модификация макромолекул полихлоропрена, приводящая к увеличению их гибкости и подвижности и, как следствие, к более глубокой диффузии во внутренние слои склеиваемых вулканизатов.

2. Исследовано влияние разработанных промоторов адгезии повышенной эффективности, полученных на основе эпоксидной смолы ЭД-20, глицидилового эфира метакриловой кислоты, эпихлоргидрина и кубовых отходов производства анилина на адгезионные свойства различных клеев на основе полихлоропрена. Показана эффективность их использования в клеевых составах на основе полихлоропреновых каучуков при склеивании вулканизатов на основе СКН-3, СКЭП-40, СКН-18, ХК.

3. Впервые показана эффективность использования разработанных промоторов адгезии в клеевых составах на основе хлоропреновых каучуков при креплении вулканизатов на основе различных каучуков к металлу. Установлено, что при креплении вулканизатов на основе различных каучуков к металлу (Ст.3) прочность клевого крепления с использованием указанных выше промоторов возрастает на 40-150%.

4. Впервые проведено комплексное исследование влияния условий формирования клеевой пленки на прочность клевого крепления. Выявлено, что на изменения адгезионных показателей клевого крепления значительное влияние оказывают время и температура склеивания, давление при склеивании и толщина клевого слоя. Определены оптимальные условия формирования прочного клевого соединения.

5. Предложено использовать продукты взаимодействия полученных на основе эпоксидной смолы ЭД-20, глицидилового эфира метакриловой кислоты, эпихлоргидрина и кубовых отходов производства анилина в качестве промоторов адгезии клеевых составов на основе полихлоропрена и модификаторов резиновых смесей.

6. Проведены промышленные испытания, разработана техническая документация, выпущены опытные партии продуктов.

Основные публикации по теме диссертации

1. Бондаренко С.Н., Кейбал Н.А., Каблов В.Ф., Смирнов Ю.П. Разработка промоторов адгезии для клеев на основе хлоропренового каучука. 10 юбилейная научно-практическая конф., НИИШП. – Москва. – 2003. (на магнитном носителе).
2. Патент РФ №2250916 Клеевая композиция // Бондаренко С.Н., Каблов В.Ф., Кейбал Н.А., Опубл. 27.04.2005.
3. Патент РФ №2252237 Клеевая композиция // Бондаренко С.Н., Каблов В.Ф., Кейбал Н.А., Опубл. 20.05.2005.
4. Патент РФ №2261884 Клеевая композиция // Кейбал Н.А., Бондаренко С.Н., Каблов В.Ф., Сергеев Г.Н., Багирова Ф.З., Жесткова Л.Н., Опубл. 10.10.2005.
5. Патент РФ №2261883 Клеевая композиция // Кейбал Н.А., Бондаренко С.Н., Каблов В.Ф., Сергеев Г.Н., Багирова Ф.З., Жесткова Л.Н., Опубл. 10.10.2005.
6. Патент РФ №2263128 Клеевая композиция // Кейбал Н.А., Бондаренко С.Н., Каблов В.Ф., Сергеев Г.Н., Багирова Ф.З., Жесткова Л.Н., Опубл. 27.10.2005.

7. Кейбал Н.А., Каблов В.Ф., Бондаренко С.Н. Применение аминосодержащих олигомеров в клеевых композициях на основе хлоропреновых каучуков для вулканизованных резин на основе СКИ-3 // Химия, химические технологии и охрана окружающей среды: Тезисы докладов 9 Межвузовской научно-практической конф. молодых ученых и студентов. – Волжский, 2004. – с.7.
8. Каблов В.Ф., Бондаренко С.Н., Кейбал Н.А. Модификация хлоропренового клея для крепления резины на основе СКИ к металлу // Взаимодействие научно-исследовательских подразделений промышленных предприятий и вузов по повышению эффективности производства: Тезисы докладов Межрегиональной научно-практической конф. – Волжский, 2004. – с. 74.
9. Бондаренко С.Н., Каблов В.Ф., Кейбал Н.А. Модифицированные хлоропреновые клеи для склеивания вулканизованных резин на основе СКЭП // Сборник трудов 3 профессорско-преподавательского состава Волжского политехнического института. РКП "Политехник" ВолГТУ. – Волгоград, 2004. Поз. №142. www.volpri.ru/Конференции.
10. Кейбал Н.А., Каблов В.Ф., Бондаренко С.П. Применение аминосодержащих олигомеров как промоторов адгезии для хлоропреновых клеев // Химия, химические процессы и технологии: тезисы докладов 8 Региональной конф. молодых исследователей Волгоградской обл. – Волгоград, 2004. – с.39.
11. Каблов В.Ф., Бондаренко С.Н., Кейбал Н.А. Применение модификаторов повышающих адгезию для клеев на основе полихлоропрена. Тезисы докладов Международной конф. по каучуку и резине. - Москва, 2004. – с.112.
12. Кейбал Н.А., Бондаренко С.Н., Каблов В.Ф. Использование аминосодержащих отходов как промоторов адгезии для хлоропреновых клеев. // Промышленные и бытовые отходы: проблемы хранения, захоронения, утилизации, контроля: Тезисы докладов 9 Международной научно-практической конференции. - Пенза, 2004. – с.39.
13. Каблов В.Ф., Бондаренко С.Н., Кейбал Н.А. Клей с повышенной адгезионной способностью к вулканизатам на основе хлоропренового каучука // "Наукоёмкие химические технологии-2004": Тезисы докладов 10 Международной научно-технической конф. Том 2. –Волгоград, 2004. – с.65.
14. Бондаренко С.Н., Кейбал Н.А., Каблов В.Ф. Способ повышения адгезии клеев на основе хлоропренового каучука. // Динамика научных достижений - 2004: Материалы 3 Международной научно-практической конф. - Днепрпетровск, 2004. – с.9.
15. Кейбал Н.А., Бондаренко С.П., В.Ф. Каблов В.Ф. Разработка аминосодержащих модификаторов для хлоропренового клея //Известия Волгоградского государственного технического университета: межвуз. сб. науч. ст. №2 – Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. Вып.1, Волгоград, 2004 – с.102.
16. Кейбал Н.А., Бондаренко С.Н., Каблов В.Ф. Аминосодержащий модификатор для клеев на основе полихлоропрена // Каучук и резина. - 2004. – №4. - с.10-12.
17. Каблов В.Ф., Бондаренко С.Н., Кейбал Н.А. Способ повышения адгезии хлоропреновых клеев // 11 Всероссийская научно-практической конф. (с международным участием): Резиновая промышленность – продукция, материалы, технология, инвестиции. – Москва, 2005. – с.195-196.
18. Каблов В.Ф., Бондаренко С.Н., Кейбал Н.А., Мулеева А.К. Разработка новых композиционных материалов с использованием отходов производства ОАО "Волжский Оргсинтез" // Взаимодействие научно-исследовательских подразделений промышленных предприятий и вузов по повышению эффективности производства: Тезисы докладов 2 Межрегиональной научно-практической конф. – Волжский, 2005. – с.119-122.
19. Каблов В.Ф., Бондаренко С.Н., Кейбал Н.А. Выбор оптимальных условий повышения адгезионной прочности клевого крепления // 11 Международная научно-практической конф.: Резиновая промышленность – сырье, материалы, технологии. – Москва, 2005. – с. 184-187.

20. Каблов В.Ф., Бондаренко С.Н., Кейбал Н.А. Новый эпихлоргидриновый промотор адгезии клеев на основе хлоропреновых каучуков // Международная научно-практическая конференция "Дни науки - 2005". – Днепропетровск, 2005. – с. 11-12.
21. Бондаренко С.Н., Кейбал Н.А., Каблов В.Ф. Аминосодержащие олигомеры повышающие адгезию полихлоропреновых клеев // Химическая промышленность, 2005. - №2. – с.27-30.
22. Кейбал Н.А., Бондаренко С.Н., Каблов В.Ф. Применение аminosодержащих олигомеров в клеевых композициях на основе хлоропренового каучука // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2005 том 48 вып. 3. – с.73-74.
23. Кейбал Н.А., Бондаренко С.Н., Каблов В.Ф., Сергеев Г.Н. Полихлоропреновые клеи с повышенной адгезионной способностью к вулканизатам на основе хлоропренового каучука // Каучук и резина. - 2005. – №2. - с.49-50.
24. Кейбал Н.А. Разработка новых промоторов адгезии для склеивания эластичных материалов // Всероссийская конф. инновационных проектов аспирантов и студентов: Индустрия наносистем и материалы. – Москва, 2005. – с.87-88.
25. Журавлев Д.С., Каблов В.Ф., Бондаренко С.Н., Кейбал Н.А. Исследование влияния новых промоторов адгезии полихлоропреновых клеев на прочность крепления резин к металлу // Тезисы докладов юбилейного смотра-конкурса научных, конструкторских и технологических работ студентов ВолГТУ - Волгоград, 2005. – с.98-99.
26. Каблов В.Ф., Бондаренко С.Н., Кейбал Н.А., Журавлев Д.С. Исследование влияния модификаторов полихлоропреновых клеев на адгезионную прочность соединения резины с металлом // Химия, химические технологии и охрана окружающей среды: 11 Межвузовская научно-практической конф. молодых ученых и студентов. – Волжский, 2005. – с. 59.
27. Каблов В.Ф., Бондаренко С.Н., Кейбал Н.А. Клей на основе хлоропренового каучука // Клеи. Герметики. Технологии. – 2005. - №11. – с.10.
28. Патент РФ №2270219 Способ крепления вулканизованных резин друг к другу // Каблов В.Ф., Бондаренко С.Н., Кейбал Н.А., Оpubл. 20.02.2006.
29. Патент РФ №2270220 Способ крепления вулканизованных резин друг к другу // Каблов В.Ф., Бондаренко С.Н., Кейбал Н.А., Оpubл. 20.02.2006.
30. Патент РФ №2270223 Клеевая композиция (варианты) // Каблов В.Ф., Бондаренко С.Н., Кейбал Н.А., Оpubл. 20.02.2006.
31. Патент РФ №2270224 Клеевая композиция (варианты) // Каблов В.Ф., Бондаренко С.Н., Кейбал Н.А., Оpubл. 20.02.2006.
32. Патент РФ №2277112 Клеевая композиция (варианты) // Каблов В.Ф., Бондаренко С.Н., Кейбал Н.А., Оpubл. 27.05.2006.
33. Патент РФ №2278885 Клеевая композиция // Каблов В.Ф., Бондаренко С.Н., Кейбал Н.А., Сергеев Г.Н., Оpubл. 27.06.2006.
34. Патент РФ №2279448 Способ получения резиновой смеси на основе хлоропренового каучука для клеевой композиции // Каблов В.Ф., Бондаренко С.Н., Кейбал Н.А., Сергеев Г.Н., Оpubл. 10.07.2006.
35. Патент РФ №2279459 Клеевая композиция // Каблов В.Ф., Бондаренко С.Н., Кейбал Н.А., Оpubл. 10.07.2006.
36. Патент РФ №2279460 Клеевая композиция // Каблов В.Ф., Бондаренко С.Н., Кейбал Н.А., Оpubл. 10.07.2006.
37. Патент РФ №2279461 Клеевая композиция // Каблов В.Ф., Бондаренко С.Н., Кейбал Н.А., Оpubл. 10.07.2006.

Подписано в печать 15.11.2006г Заказ № 838. Тираж 100 экз. Печ.л. 1,0.
Формат 60 x 84 1/16. Бумага офсетная. Печать офсетная.

Типография "Политехник"
Волгоградского государственного технического университета.
400131, Волгоград, ул. Советская, 35.

