КЛЕИ НА ОСНОВЕ ПОЛИХЛОРОПРЕНА: ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ НА СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИЙ

А.С. Скорняков

Адгезионные композиции на основе синтетических и натурального каучуков относятся к классу контактных универсальных клеев, применяемых для склеивания различных материалов (резин, металлов, стекла, кожи, керамики, дерева, тканей и пр.). *Контактным клеи – это клеи, обычно содержащие растворители, и которые наносят на обе склеиваемые поверхности. Высокопрочный клеевой слой образуется после испарения основной части растворителя и кратковременного приведения в соприкосновение соединяемых поверхностей под контактным давлением.* Универсальность, хорошие технологические свойства, достаточно высокая прочность крепления и сравнительно низкая стоимость таких композиций сделали их незаменимыми во многих областях: обувной, резино-технической и мебельной промышленности, автомобиле- и авиастроении, а также в быту и т.п.

Особенно широкое распространение получили клеи на основе натурального каучука, полиуретана и полихлоропрена. Получение, свойства и применение последнего будет рассмотрено в настоящем обзоре.

Благодаря отличной растворимости во многих растворителях и высокой адгезии полихлоропрен исключительно пригоден для получения контактных клеев. Высокая прочность клеевого соединения обусловлена кристаллизацией полихлоропрена, что позволяет обойтись без добавления сшивающих агентов или ускорителей непосредственно перед склеиванием, делая, тем самым, клеи на основе полихлоропрена особенно простыми в применении.

Свойства и области применения полихлоропреновых клеев определяются составом клея (табл.1), природой применяемых ингредиентов и технологией приготовления композиции [1, 2].

1. Основные компоненты полихлоропренового клея

Ингредиент	Количество, мас. ч.	Основная функция в рецептуре клея
Полихлоропрен	100	Полимер – основа клея
Растворитель	~ 400	Вспомогательный агент
Смола	0–100	Модифицирующая добавка
Оксид магния	4–15	Акцептор HCl
Оксид цинка	0–10	Вулканизующий агент
Наполнитель	0–100	Добавка, снижающая затраты и корректирующая свойства
Антиоксидант	0–3	Добавка, повышающая сопротивление старению
Изоцианат		Сшивающий агент

Функция полихлоропрена в рецептуре.

Как известно, полихлоропрен (ПХ) представляет собой полимер, состоящий из *транс*-2-хлорбутиленовых звеньев (85–90%), присоединенных в положение 1.4, а также звеньев *цис*-1.4-структуры (10–12%), 1.2-звеньев (~1,5%) и 3.4-звеньев (~1%) [3]. Благодаря указанной структуре (наличию атома хлора в α-положении к двойной связи), ПХ кристаллизуется уже при комнатной температуре, образуя пленки с высокой когезионной прочностью. Наличие атома хлора обеспечивает хорошую адгезию ко многим материалам и стойкость клеевой пленки к старению. Технология получения ПХ позволяет регулировать способность последнего к кристаллизации, молекулярные параметры, способность к переработке. Кристаллизация обеспечивает высокую прочность клеевой пленки, что позволяет в определенных случаях отказаться от прижимных устройств при склеивании. Скорость кристаллизации определяет такие важные характеристики, как прочность, температуростойкость, продолжительность сохранения клейкости пленки, нанесенной на соединяемые поверхности, и скорость ее отверждения. Молекулярная масса (ММ) определяет вязкость композиции, устойчивость клеевого шва при повышенных температурах, время открытой выдержки клея.

Для оценки технологических свойств каучука используется такой параметр, как вязкость по Муни при 100 °С (ML^{100}), определяющий эффективную вязкость полимера при заданной скорости сдвига. Вязкость по Муни возрастает с увеличением средней ММ и уменьшается с увеличением индекса полидисперсности, поэтому может быть использована для характеристики молекулярных параметров каучука.

Существующие товарные типы каучуков отличаются ММ (измеряемой вязкостью по Муни или вязкостью стандартного раствора каучука), скоростью (степенью) кристаллизации, типом регулятора молекулярной массы, товарной формой фирмы-производителя.

По скорости кристаллизации каучуки можно разделить на высоко-, средне- и медленно кристаллизующиеся типы, последние в клеях используют крайне редко. Наиболее часто для производства клеев на российском рынке применяют следующие марки каучуков: Байпрен, Скайпрен, Неопрен, Денка-хлоропрен (табл.2) и совсем редко в настоящее время Наирит [1, 2, 4, ЛТИ* фирм «Bayer AG» (за 1989 г.), «Bombey Chemical & Rubber Products» (за 1994 г.), «Мицуи и Ко, ЛТД» (за 1996 г.)].

* ЛТИ – лист технической информации.

2. Сравнительная характеристика часто используемых марок полихлоропрена

Параметры каучука		Марка каучука (производитель)			
Вязкость		Байпрен («Bayer AG», «Lanxess AG», Германия)	Скайпрен («Toia Soda», Япония)	Неопрен («DuPont», США)	Денка-хлоропрен («Denki Kagaku Kogyo», Япония)
по Муни при 100 °С	10%-ного р-ра каучука в толуоле, мПа·с				
Высокая скорость кристаллизации					
17–25					A-30
40–50	70–380	310	G-41K	AD-10	A-70
45–80	350–810	321*	G-41H*	ACS	TA-85*
45–80	350–810	320	G-40S	AD-20	A-90
60–95	700–1320	331*			TA-95*
60–95	700–1320	330	G-40T	AD-30	A-100
100–130	1130–2500	340		AD-40	A-120
50–60					DSR-14**
Средняя скорость кристаллизации					
36–44	70–140		B-31	WM-1	M-31
45–53	350–810	210, 213	B-30	W	M-40, M-41
90–110	700–1320	223	E-31	WHV-100	M-100
111–135	1000–1500	230, 233	Y-30	WHV	M-130L
	1460–2700	243	Y-30Y	WHV-140	M130H
49–61		214A**		AG	DSR-11**

* Тиурамсодержащие.

** Гельсодержащие.

В табл.3 представлены физические свойства полихлоропрена с различной скоростью кристаллизации [ЛТИ фирмы «Мицуи и Ко, ЛТД» (за 1996 г.)].

3. Свойства каучуков Денка-хлоропрен с разной скоростью кристаллизации

Марка каучука	Вязкость по Муни при 100 °С	Скорость кристаллизации при -0,5 °С, мин	Степень кристаллизации, %	Плотность при 25°С, г/см^3	
				Аморфный	Кристаллический
A-90	48	15	21,9	1,2399	1,2647
M-40	48	235	8,5	1,2392	1,2491
S-40	48	2320	2,5	1,2390	

Увеличение скорости кристаллизации повышает начальную и конечную прочность крепления, теплостойкость, скорость фиксации. С другой стороны, при этом уменьшаются продолжительность сохранения клейкости пленки клея (время открытой выдержки) и эластичность клеевой пленки (табл. 4) [ЛТИ фирмы «Bombey Chemical & Rubber Products» (за 1994 г.)].

4. Влияние степени кристаллизации и молекулярной массы (вязкости по Муни) на свойства клея

Наименование показателя	Марка каучука			
	G40S	**У30**	**В30**	**В10**
Вязкость по Муни при 100 °С	85	120	50	50
Вязкость 10%-ного р-ра каучука в толуоле, мПа·с	420	1030	140	140
Скорость кристаллизации	Высокая	Средняя	Средняя	Низкая
Вязкость клея, мПа·с	2200	4000	690	700
Сопротивление расслаиванию кН/м, через:				
1 ч при 23 °С	8,3	8,0	5,32	4,7
1 ч при 60 °С	0,27	2,12	0,12	0,15
Время открытой выдержки, мин	70	1500	2000	>3000

Каучуки со средней степенью кристаллизации используют для клеев с большей продолжительностью контактного склеивания и более эластичными пленками, но к которым не предъявляют максимальные требования относительно быстроты схватывания. Кроме того, каучуки со средней степенью кристаллизации дешевле каучуков с высокой степенью кристаллизации.

Ряд параметров, например поверхность склеиваемых материалов или характер наполнителя, могут действовать ориентирующим образом и ускорять кристаллизацию. С другой стороны, присутствующие в клеевой композиции смолы, как правило, замедляют кристаллизацию полихлоропрена. Наименьшее влияние оказывают фенольные и терпеновые смолы, а инденкумароновая смола при дозировке 50 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука снижает скорость кристаллизации вдвое [1].

Тип и содержание регулятора молекулярной массы при синтезе полихлоропрена (меркаптан или тиурамдисульфид) определяют способность каучука к переработке, вязкость полученного раствора клея, а также стабильность и цвет клея при хранении. Каучуки, модифицированные тиурамдисульфидом (например, Байпрен 321 и 331, Денка-хлоропрен ТА-85 и ТА-95), обеспечивают хорошую пластицируемость и улучшают совместимость с другими компонентами клея, например смолами. При склеивании материалов, имеющих светлую окраску (светлая кожа или поливинилхлоридные пленки), рекомендуется применять не содержащие тиурама типы каучуков. В присутствии ряда пластификаторов или жировых веществ кожи тиурам может мигрировать из клеевой пленки на поверхность материалов. Последнее обстоятельство может привести к появлению желтых пятен. Кроме того, клеи, полученные с использованием тиурамсодержащих каучуков, могут менять свою окраску в результате взаимодействия тиурама с железом, медью или латунью.

С увеличением ММ каучука повышается и прочность крепления (сопротивление расслаиванию) [9]. Более того, молекулярная масса является более важным факто-

ром для сохранения прочности крепления при повышенных температурах, чем степень кристалличности (табл.5) [ЛТИ фирмы «Bombey Chemical & Rubber Products» (за 1994 г.)].

5. Влияние добавки высокомолекулярного каучука на свойства клея при высокой температуре

Наименование показателя	**Соотношение каучуков Скайпрен G40S / У30 в смеси, мас.ч.**				
	100 / -	**70 / 30**	**50 / 50**	**30 / 70**	**- / 100**
Вязкость клея, мПа·с	2360	3080	4840	5100	5360
Сопротивление расслаиванию кН/м, через:					
1 день при 23 °С	6,64	6,25	5,9	5,1	4,9
7 дней при 23 °С	10,1	11,88	9,84	9,34	9,53
7 дней при 80 °С	1,85	2,04	2,62	3,08	3,35
Время открытой выдержки, мин	70	350	700	1200	1500
Примечание. Скайпрен G40S – каучук с высокой скоростью кристаллизации, средней ММ и ML = 85 ед.; Скайпрен У30 – каучук со средней скоростью кристаллизации, высокой ММ и ML = 120 ед.					

В работах [ЛТИ фирмы «Мицуи и Ко, ЛТД» (за 1996 г.)] также показано, что добавление каучука со средней степенью кристаллизации увеличивает время открытой выдержки, но уменьшает как первоначальную, так и конечную прочность крепления. С другой стороны, высокомолекулярный каучук существенно увеличивает прочность крепления при высоких температурах. Следовательно, для клеев, предназначенных для соединения изделий, эксплуатируемых при повышенных температурах, следует применять высокомолекулярные ПХ: Байпрен 340 и 243; Денка-хлоропрен А-120 и А-400 (используют исключительно в смесях с другими каучуками), М130L, М130Н; Скайпрен У-30 или их смеси с более низкомолекулярными каучуками

Для достижения высокой начальной прочности при склеивании применяют метод термоактивации: высушенную досуха клеевую пленку нагревают до 60–70 °С и склеиваемые поверхности прижимают на 1–2 минуты. Склеенным изделием можно пользоваться уже через 20–30 минут. Кроме того, установлено, что метод термоактивации позволяет достичь более высоких (на 10–20%) значений прочности склеивания, чем при обычном методе склеивания [8].

При использовании каучуков с высокой ММ (вязкостью по Муни) получают клей с пониженным содержанием сухого остатка при заданной вязкости раствора. В ряде случаев данный факт используют для снижения стоимости клея. Однако при более низкой цене за единицу клея в конечном итоге для потребителя он обходится дороже: ведь содержащийся в составе клея растворитель все равно улетучивается в атмосферу, обуславливая при этом только дополнительные расходы (за счет потери растворителя) и ухудшение экологической обстановки при проведении работ.

Для изготовления клеев из выпускаемого в настоящее время ПХ (за исключением каучуков типа Наирит) не требуется обязательно предварительно пластицировать каучук, так как практически все марки легко растворяются в известных системах растворителей. Несмотря на хорошую растворимость, в ряде случаев ПХ перед приготовлением клеев все же подвергают многократной пластикации [9]. В первую очередь, данную операцию применяют для каучуков с высокой ММ или для получения клеев с высоким содержанием активных наполнителей. Пластицированные каучуки образуют растворы с меньшей величиной вязкости и легче поддающиеся нанесению на склеиваемую поверхность, чем непластифицированные. Эта разница тем больше, чем выше исходная ММ каучука. Так, клей на основе непластицированных каучуков (например, Байпрена 340 и 243, Неопрена AD-40, Скайпрена G-40T) даже при средней концентрации является слизеобразным и вытягивается в нити при нанесении, т.е. имеет неудовлетворительные технологические свойства. Если эти растворы разбавить, то слизеобразное состояние хотя и уменьшается, а способность к нанесению становится хорошей, но такие клеи имеют сравнительно низкое содержание каучука. В результате пластикации получают более концентрированные клеи, содержащие соответственно больше активного вещества, чем растворы клеев из непластицированного каучука при одинаковой вязкости. При склеивании за счет более высокого содержания ПХ при одинаковой технологии на поверхность склеиваемого материала наносится больше активного вещества клея. Клеи из пластицированного каучука имеют отличную стабильность при хранении. Наоборот, клеи на основе непластицированных каучуков склонны к нарастанию вязкости раствора при хранении и седиментации ингредиентов. Поэтому при изготовлении клеев из непластицированых каучуков большое внимание следует уделять построению смесей, подбору каучука и других ингредиентов, а также системы растворителей.

Каучуки с низкой ММ – Байпрен 213, Байпрен- 310 и особенно Денка-хлоропрен А-30 – можно использовать по технологии прямого растворения для получения клеев с повышенным содержанием каучука.

Для получения клеев-герметиков с высоким содержанием сухого остатка разработаны специальные виды каучуков, содержащие гель-фракцию и обладающие тиксотропными свойствами: Байпрен-214А, Денка-хлоропрен DCR-11, DCR-11-14 и ряд других [2, ЛТИ фирмы «Мицуи и Ко, ЛТД» (за 1996 г.)].

Функция растворителя в рецептуре. При выборе растворителя (или смеси растворителей) следует учитывать его скорость испарения, влияние на вязкость раствора, физиологические и экономические особенности, токсичность, однородность клея, седиментацию ингредиентов, сохранение клейкости, склонность к гелеобразованию при пониженных температурах, прочность крепления к различным материалам, а также технологические свойства клея. Ни один из известных индивидуальных рас-

творителей не может обеспечить весь комплекс свойств, поэтому часто используют их смеси.

Судить о растворяющей способности растворителей или их смесей можно по параметру растворимости. Параметр растворимости δ определяется уравнением: $\delta = (\Delta E/V_m)^{1/2}$, Дж/см^3)$^{1/2}$, где ΔE – молярная энергия испарения; V_m – молярный объем при заданной температуре.

Если параметр растворимости рассматривать как вектор, складывающийся из параметров дисперсионных сил δ_d (межмолекулярные и физические силы), полярных промежуточных сил δ_p и сил водородной связи δ_h, то, пренебрегая другими факторами, которые могут влиять на процесс растворения, получаем: $\delta = (\delta_d + \delta_p + \delta_h)^{1/2}$.

Параметры δ_d , δ_p , δ_h известны для большого числа растворителей и каучуков. Для смесей параметр растворимости вычисляется по уравнению: $\delta = \Theta_1\delta_1 + \Theta_2\delta_2$, где Θ_i – объемная доля соответствующего компонента.

В табл.6 показана растворимость Байпрена в ряде растворителей или их смесей, позволяющая на практике правильно построить клеевую композицию [ЛТИ №1.2.2. за 1989 г. фирмы «Байер АГ»]. Известные углеводородные растворители условно можно разделить на «растворители», которые хорошо растворяют ПХ, и «нерастворители», в которых ПХ не растворяется.

6. Растворимость Байпрена в смесях растворителей

Растворитель	**Соотношение компонентов, мас. ч.**	**Растворимость**	**Растворитель**	**Соотношение компонентов, мас. ч.**	**Растворимость**
Один растворитель			***Один нерастворитель***		
МЭК		Растворим	Ацетон		*Не раствори*м
Бутилацетат			Бензин		
Дихлорэтан			Гептан		
Толуол			Этилацетат		Набухает
Ксилол			Изопропанол		*Не раствори*м
Один растворитель+один нерастворитель			***Смесь двух нерастворителей***		
Этилацетат + МЭК	9 : 1	*Набухает*	Этилацетат + бензин	8:2	Растворим
				7:3	
	8 : 2	Растворим		6:4	
				4:6	*Не раствори*м
Бензин + МЭК	7 : 3	*Не раствори*м	Ацетон + бензин	7:3	*Не раствори*м
				6:4	Растворим
	6 : 4	Растворим		4:6	Растворим
				3:7	*Не раствори*м
Ацетон + толуол	7 : 3	*Не раствори*м	Циклогексан + этилацетат	8:2	Растворим
	6 : 4	Растворим		2:8	Растворим
Этилацетат + толуол	9 : 1	Растворим	Циклогексан + ацетон	8:2	Растворим
	8 : 2	Растворим		3:7	*Не раствори*м
Бензин + толу-	6 : 4	*Не раствори*м			

ол	5 : 5	Растворим			
Ацетон + МЭК	1 : 9	*Набухает*			
Один растворитель + два нерастворителя			***Смесь трех нерастворителей***		
Этилацетат + бензин + толуол	3:6:1	*Не раствори*м	Этилацетат + бензин + циклогексан	1 :1:1	Растворим
	4:4:2	Растворим			
	3:5:2	Растворим			
	2:6:2	*Не раствори*м			
Ацетон + бензин + толуол	4:4:2 3:5:2 2:6:2	Растворим	Ацетон + бензин + циклогексан	1 :1 :1	Растворим
Этилацетат + бензин + МЭК	4:4:2	Растворим	Этилацетат + ацетон + циклогексан	1 :1:1	Растворим
	3:5:2	Растворим			
	2:6:2	*Не раствори*м			

Из данных, представленных в табл.6, следует, что можно составить смеси из растворителя и нерастворителя, из двух нерастворителей и одного растворителя (или даже из трех нерастворителей), в которых полихлоропрен будет хорошо растворяться. Особенно благоприятно добавление толуола к нерастворителю (часто используемые – бензин 65/75, этилацетат или циклогексан): даже при небольших его добавках Байпрен начинает растворяться.

Очень часто для получения клеев используют смеси двух нерастворителей – бензин + этилацетат, ацетон + бензин или циклогексан +бензин, обеспечивающих оптимальную вязкость клеевой композиции: более низкую, чем в смесях, содержащих хороший растворитель, например толуол (табл.7). Влияние типа растворителя на вязкость раствора Байпрена 320 показано в табл. 7 [2, ЛТИ № 1.2.2 за 1989 г. фирмы «Байер АГ»].

7. Вязкость растворов Байпрена 320 в различных растворителях

Система растворителей	**Соотношение компонентов растворителя, мас.ч.**	**Вязкость 15%-ного раствора каучука, мПа·с**
Метиленхлорид		2450
Толуол		510
МЭК		130
Этилацетат или бензин		Не растворим
МЭК + бензин + циклогексан	1 : 1 : 1	140
Этилацетат + бензин + толуол	2 : 2 : 1	180

Максимальная вязкость раствора ПХ наблюдается в случае использования хлорсодержащих углеводородов, например, метиленхлорида, достаточно высокая вязкость – при использовании толуола. Значительно меньше вязкость раствора в случае использования смеси растворителей. При необходимости вязкость растворов клея

можно регулировать также молекулярной массой используемого каучука, которая, в свою очередь, как показано выше, зависит от пластикации каучука.

Знание параметров растворимости и вязкости получаемых растворов всегда позволит правильно подобрать необходимую смесь растворителей, исходя из заданных параметров клея, условий его производства, стоимости, вязкости, требований экологии и пожароопасности. Кроме того, ниже будет рассмотрено влияние растворителя на время открытой выдержки, начальную прочность схватывания, стабильность при хранении и склонность к желатинизации.

Функции оксидов металла и наполнителей в рецептуре. К основным ингредиентам полихлоропреновых клеев относятся оксиды металлов – оксид цинка и оксид магния.

Оксид магния является главным средством против «подвулканизации» при пластикации и хранении. Оптимальное количество добавляемых оксидов металлов составляет 4 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука. Вместо оксидов иногда добавляют карбонаты этих металлов. Карбонат цинка позволяет получать клей с большей прозрачностью, чем оксид цинка. Практически обязательным является добавление оксидов металлов при одновременном использовании полихлоропрена и хлоркаучука (например, пергута), так как хлоркаучук даже при тщательной стабилизации выделяет хлористый водород. Оксиды металлов или карбонаты должны быть по возможности тщательно диспергированы в клее для достижения оптимального действия и предупреждения седиментации при хранении клея. Недостаточно просто добавить порошкообразные вещества в клей в процессе изготовления. Если каучук перед изготовлением клея пластицируют, то оксиды и наполнители лучше всего вводить на вальцах или в резиносмесителе. Если помимо пластицированного каучука используют непластицированный, то оксиды добавляют к пластицированной части. Можно готовить смеси с повышенным содержанием оксидов («маточные смеси»), а затем добавлять их в необходимом количестве к основной смеси. При введении оксидов металлов на вальцах в первую очередь вводят оксид магния и наполнители, а оксид цинка – последним с целью исключения процессов «подвулканизации» [1].

Если используется только непластицированный каучук, то желательно применять специальные «активные» (мелкодисперсные) формы оксидов или перед приготовлением клея затереть оксиды и карбонаты на валковых, конических или шаровых мельницах. Более предпочтительным является использование оксидов с высокой степенью дисперсности, например «цинк оксид активный». Еще более высокую прозрачность позволяет получить «цинк оксид транспарент» – тонкодисперсный осажденный карбонат цинка [2, ЛТИ фирмы «Байер АГ» (за 1989 г.)].

К полихлоропреновым клеям можно добавлять наполнители самого различного типа в любом количестве. Подходящими наполнителями являются мел, каолин, квар-

цевая мука, технический углерод, кремнекислота. В этом случае оксид цинка и оксид магния могут добавляться в значительных количествах. Вследствие щелочного характера их стабилизирующее действие особенно велико. Высоконаполненные клеевые смеси применяют для получения замазок и зазорозаполняющих клеев. Добавка каолина и мела в количестве 50–100 мас. ч. позволяет получать клеи с достаточно хорошими прочностными показателями, которые используют для приклеивания напольных покрытий. Сажа (технический углерод) и кремнекислотные наполнители позволяют даже повысить когезионную прочность клеевой пленки. Сажу из-за ее темного цвета используют в редких случаях. Весьма эффективными являются светлый усиливающий наполнитель «Вулкасил С», осажденная кремнекислота, белая сажа БС-50 и ряд других. Добавление «Вулкасила С» рекомендуется, в первую очередь, для клеев, предназначенных для соединения жестких материалов, таких как древесина, пластики. В этих случаях «Вулкасил С» повышает начальную прочность соединений на 20–30% и ускоряет схватывание. Кроме того, данная добавка повышает прочность соединений при повышенных температурах. Силикатные наполнители плохо распределяются в клеевой смеси, поэтому наполнитель следует вводить на вальцах или в резиносмесителе. Добавление силикагеля (например, aerosil®200) позволяет придать клеевой композиции тиксотропные свойства, вследствие чего уменьшаются ее растекание и нитеобразование.

Для получения окрашенных клеев можно использовать пигменты и красители. Однако надо иметь в виду, что красители могут влиять на технологические свойства клея, в частности, на жизнеспособность, стойкость к старению и продолжительность открытой выдержки.

Наиболее эффективным способом введения оксида магния в клеевую композицию является его «предреакция» со смолой. Условия проведения «предреакции» и ее влияние на свойства клея рассмотрено далее.

Функции смолы в рецептуре. Растворы полихлоропрена, содержащие оксиды металлов, уже могут быть использованы в качестве клея. Однако растворы на основе сильно кристаллизующихся каучуков при высоких значениях начальной и конечной прочности имеют очень маленькое время открытой выдержки, а растворы на основе каучуков со средней скоростью кристаллизации, наоборот, при длительном времени открытой выдержки характеризуются слишком низкой скоростью схватывания и лишь умеренной прочностью клеевых соединений.

Отличным средством для улучшения свойств клеевой композиции является добавление в рецептуру различных смол. Правильный подбор смолы позволяет корректировать время открытой выдержки, способность к термоактивации, исходную и конечную прочность клеевого шва, теплостойкость, стойкость к тепловому старению. Смолы при растворении дают низкую вязкость и поэтому могут содержаться в клеевой

композиции в большом количестве, значительно повышая содержание активного клеящего вещества. На рис.1 приведены основные типы используемых смол и их структура.

Используемые в полихлоропреновых клеях смолы можно условно разделить на 2 группы [1, 12, 13]:

смолы, повышающие клейкость и увеличивающие время открытой выдержки;

смолы, улучшающие адгезионные и прочностные свойства клеев.

К первой группе можно отнести терпенфенольные, кумароновые, некоторые виды алкилфенолформальдегидных смол (АФФС) и низкоплавкие эфиры канифоли.

Ко второй группе относятся АФФС и высокоплавкие эфиры канифоли.

Инденкумароновые смолы используют в основном в высоконаполненных клеях-мастиках (типа КН-3). Эффективными повысителями клейкости являются АФФС, содержащие не менее 4 атомов углерода в алкильной группе. Наилучшие результаты дает АФФС на основе *п*-третбутилфенола (ТБФФС).

8. Характеристика смол, используемых в полихлоропреновых клеях

Марка смолы	**Точка плавления, °С**	**Содержание метилольных групп, %**	**Производитель**	**Примечание**
трет-Бутилфенолформальдегидные смолы общего назначения				
101 К	70–85		ОАО «Котовский лакокрасочный завод» (Россия)	
SP134	70	14	Schenectady (Франция)	
R7540	105	16	Ceca (Франция)	
R7522	110–120	11–14		
PA103	53–65	14	Vianova Resins (Германия)	Высокое время открытой выдержки
PA321	65–75	11		
трет-Бутилфенолформальдегидные смолы с повышенной теплостойкостью				
PA341	66–76	14	Vianova Resins (Германия)	
PA565	66–75	14		Повышенная исходная прочность
FRJ 551	80	10	Schenectady (Франция)	
трет-Бутилфенолформальдегидные смолы с высокой теплостойкостью				
SP154H	165–190	8–12	Schenectady (Франция)	
VPA 1361			Vianova Resins (Германия)	Высокое время открытой вы-

				держки
SFP 121H	165–190	15–17	Schenectady (Франция)	Максимальные теплостойкость и адгезия
Октилфенолформальдегидные смолы				
R7500			Schenectady (Франция)	
Октафор	80–95		Россия	
Терпенфенольные				
SP553	90		Schenectady (Франция)	
SP560	140–155			
R7580	130			
PT 214	64–72			Повышенное время открытой выдержки
Канифольные смолы Albertol				
KP 209	118–134	1,5	Vianova Resins (Германия)	Термостойкость
KP 543	146–162	4,0		Повышенная термостойкость

Установлено, что сам полихлоропрен более устойчив к старению, чем некоторые из смол. Так, терпенфенольные, кумароновые смолы, а также сложные эфиры канифоли, являясь ненасыщенными соединениями, со временем подвергаются окислению, выражающемуся либо в размягчении клеевого слоя в переферийных зонах, либо, наоборот, в образовании хрупких фрагментов. Для предотвращения данного процесса рекомендуется вводить в клеевые композиции антиоксиданты аминного или фенольного типов (например, агидол-1, агидол-2 – оба российского производства, Вулканокс BKF, SKF и OSD) в количестве до 2 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука.

Применение АФФС при изготовлении клеев позволяет в определенной степени повысить теплостойкость клеевых соединений, так как эти смолы образуют с оксидом магния высокоплавкие комплексные соединения, хорошо растворимые в органических растворителях (рис. 2).

Целесообразно проводить реакцию в предусмотренном для этого растворителе перед получением клеевой композиции по типу «предреакции» для того, чтобы в готовом клее исключить изменение свойств в результате этой реакции. Скорость и равновесное количество связанного металла в полученном хелате прямо пропорционально количеству функциональных групп (метилольных и диметилэфирных). Для обеспечения высокой прочности крепления необходимо использовать сочетание полихлоропрена и АФФС с максимально возможным содержанием метилольных и диметилэфирных групп.

С другой стороны, с увеличением содержания метилольных групп в смоле клейкость клеевой композиции падает.

В табл.9 представлены данные по влиянию «предреакции» на начальную и конечную прочность крепления, а также теплостойкость клеевого шва [2, 12, 13].

9. Влияние комплекса смола–оксид магния на прочностные свойства клея

Композиция	Прочность при расслаивании, кН/м,			
	начальная через 20 мин	через суток / при температуре, °С		
		7 / 23	7 / 50	7 / 70
Раствор Байпрена	1,3	5,4	0,9	0,5
То же со смолой РА565	1,3	6,1	1,7	0,5
То же с хелатом РА565-MgO	2,7	9,9	4,2	5,6
Примечание. Все композиции содержат оксид магния и оксид цинка.				

«Предреакцию» смолы и оксида магния с точки зрения экономики следует проводить в растворителе, в котором она протекает наиболее полно и быстро. Из данных, представленных на рис. 3, следует, что самым благоприятным для проведения «предреакции» из всех традиционных растворителей является толуол. Небольшое количество воды (~ 0,5–2% на смолу) существенно ускоряет реакцию. Кроме толуола для проведения «предреакции» можно использовать циклогексан и не рекомендуется ацетон. Следует учитывать, что данная реакция обратима и при большом содержании воды количество связанного оксида магния уменьшается. Образующиеся хелаты легко подвергаются кислотному гидролизу. В тех растворителях, в которых «предреакция» протекает медленно даже в присутствии воды, существует возможность ее ускорения за счет повышения температуры и уменьшения степени дисперсности оксида магния. «Предреакция» с солями протекает быстрее, чем с оксидами. «Предреакция» протекает в течение 3–6 ч в смесителе и в течение от нескольких дней до нескольких месяцев – в клеевой композиции при комнатной температуре. Наличие хелата в клеевой композиции уменьшает, кроме того, вероятность разделения фаз клея и седиментацию ингредиентов.

Тип и дозировка смолы определяют также и адгезионные свойства клеев. Для получения удовлетворительной прочности склеивания в каждом конкретном случае должен быть выбран определенный, оптимальный с технической и экономической точек зрения, тип АФФС.

Список литературы

1. Деркачева Е.М., Медведева А.М. «Клеи на основе полихлоропренов: Тем. обзор. М.: ЦНИИТЭ, 1977.

2. Шилдан Н. Современные тенденции и перспективы производства клеев на основе полихлоропренов и полиуретанов. М, Bayer material science, 2005

3. Синтетический каучук / Под ред. И.В. Гармонова. Л.: Химия, 1983.

4. Лысова Г.А. и др. Свойства и применение новых марок хлоропреновых каучуков: Тем. обзор. М.: ЦНИИТЭ, 1986.

5. «Байпрен для изготовления контактных клеев», Проспект, Байер АГ, Леверкузен, 1989

6. «Skyprene», Bombey Chemical & Rubber Products, India, 1994

7. «Денка хлоропрен» серии А для клеев», Мицуи и Ко, ЛТД, М. ЦМТ, отдел химии, 1996

8. «Денка хлоропрен» серии М для клеев», Мицуи и Ко, ЛТД, М. ЦМТ, отдел химии, 1996

9. Каучук и резина. 1991. №8. С. 2.

10. «Способы и оборудование для приготовления резиновых клеев: Тем. обзор. М.: ЦНИИТЭ, 1986.

11. «Байпрен. Растворители для байпрена», Л.Т.И. №1.2.2. , Байер АГ, Леверкузен, 1989 г

12. Schafer «Synthetic resins for solution based adhesives», Vianova Resins, 1997

13. E. Schunck. The effect of synthetic resins on the properties of polychloroprene adhesives Hoechst AG,1997