

ИП Черепанов Аркадий Николаевич

УДК 678:577.115:665



А.Н. Черепанов
март 2023 г.

Отчет о научно-исследовательской работе по договору № ВВ-1001
от 10 января 2023 г.

Согласно программе испытаний:

«Исследование влияния оксида магния МагПро различных марок на свойства растворных клеев на основе полихлоропрена для крепления резины к металлу горячим и холодным способом»

Руководитель НИР,

к.т.н.

С.В. Котова 24.03.2023
(подпись, дата)

С.В. Котова

Москва 2023

СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Руководитель НИР, к.т.н.	<hr/>	С.В. Котова (разделы 1,2,3,4,5)
	подпись, дата	
Ведущий научный сотрудник, д.т.н., профессор	<hr/>	Л.Р. Люсова (раздел 1,4,5)
	подпись, дата	
Научный сотрудник	<hr/>	Н.Н. Ткачева (раздел 2,3,4,5)
	подпись, дата	

Оглавление

Введение	4
1. Особенности клеев на основе хлорполимеров.....	5
2. Объекты исследования.....	6
3. Методы исследования.....	8
4. Исследование оксидов магния различных марок в составе клеевых композиций холодного отверждения на основе полихлоропрена.....	14
5. Исследование оксидов магния различных марок в составе клеевых композициях горячего отверждения на основе смеси полихлоропрена и хлорированного натурального каучука.....	18
Выводы.....	20
Рекомендации по использованию оксида магния МагПро 150 в растворных клеевых композициях на основе ПХ и ХНК	21
Список литературы.....	22

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время трудно переоценить значение клеев в таких отраслях, как машино- и приборостроение, строительство, мебель и обувь, радиотехника и судостроение, авиастроение, космическая и военная техника.

Особое место среди полимерных клеев занимают эластомерные, так как они позволяют соединять между собой не только однородные, но и гетерогенные субстраты совершенно разной природы металл-резина, резина-ткань, резина-резина, пенопласт и т.д.- работающие в разных условиях.

Эластомерные клеи – растворы каучуков, ТЭПов или резиновых смесей в индивидуальном органическом растворителе или в многокомпонентной смеси органических жидкостей.

Основным преимуществом клеев на основе эластомеров является сочетание хороших деформационных и прочностных свойств. Именно поэтому клеевые соединения выдерживают воздействие ударных и отслаивающих нагрузок. Высокие значения механической прочности можно объяснить особенностями структуры и конкретным сочетанием аморфной и кристаллической фаз. Преимуществами также является возможность склеивать однородные и разнородные субстраты и хорошая виброизоляция. Таким образом, каучуковые клеи создают прочное эластичное соединение, невосприимчивое к воздействию масел, воды, вибрации, ударных нагрузок.

Преимущество клея на основе каучука и растворителя – это простота использования. Необходимо нанести клеевую композицию, подождать, пока она подсохнет, и соединить субстраты с минимальным давлением. Контактные клеи даже не нуждаются в прессовке. Клей может отверждаться как при обычной температуре, так и при нагревании.

Благодаря указанным свойствам клеи эластомерной природы используют в разных областях, например, для закрепления фанеры, настенных плит, напольных покрытий, тканей, кожи, других эластомеров.

Одними из наиболее адгезионно активных полимеров являются высокогалогенированные диеновые каучуки, используемые в качестве

основы большинства клеев для крепления резины к металлу в процессе вулканизации.

2. Особенности клеев на основе хлорполимеров.

Большое количество клеевых композиций создается на основе полихлоропренового каучука, так как он обладает отличными адгезионными свойствами.

Полихлоропрен является основным материалом для эластомерных клеев. В зависимости от условий полимеризации можно в широком диапазоне регулировать кинетику кристаллизации, от быстрой к медленной; кроме того, хлоропрен обладает способностью к аутогезии. Клеи готовят как правило на основе каучуков с высокой и средней скоростью кристаллизации.

После нанесения и удаления большей части растворителя клей образует нелипкую пленку. При контакте с такой же пленкой развивается внутренняя диффузия, что обеспечивает прилипание. Это прилипание улучшается при удалении всего растворителя, обеспечивая получение клеевого соединения с высокой прочностью.

Клеи на основе полихлоропрена обладают хорошей адгезией к резинам на основе полярных каучуков, резино-тканевым материалам, коже, дереву, пластмассам, бумаге, керамике. Интервал рабочих температур клеевых соединений от -50 до 70°C (для самовулканизирующихся) и до $100-150$ (для клеев, вулканизирующихся при повышенной температуре). Клеевые соединения водо- и атмосферостойки, ограничено стойки в жидких топливах и минеральных маслах.

Другим распространённым хлорполимером, используемым как основа эластомерных композиций, является хлорированный полиизопрен.

Хлорированные каучуки являются продуктами полного хлорирования натурального или синтетического каучуков с содержанием связанного хлора порядка $60-70\%$, в частности, хлорированный натуральный каучук входит в состав большинства марок известного клея «Nemosil».

Основная масса клеев на основе хлоркаучуков предназначена для крепления резины к металлу в процессе вулканизации. Анализ литературных данных показывает, что для крепления резин из полярных каучуков к металлу применяются достаточно простые рецептуры клеев, представляющие собой по большей части хлоркаучук, пластификатор, противостаритель, вулканизирующий агент в растворителе. В случае крепления резины на основе неполярного каучука для достижения удовлетворительных результатов требуется в ряде случаев индивидуальный подбор рецептуры клеящего состава, а также возможно применение специальных клеев – праймеров как при склеивании клеями типа Хемосил.

2. Объекты исследования

Рецептуры эластомерных клеев на основе полихлоропрена и хлорированного натурального каучука приведены в таблицах 1 и 2. В качестве оксида магния используется жженая магнезия на основе кальцинированного брусита следующих марок: МагПро 150, МагПро 170, МагПро 150 ХР, МагПро 150-3,5 и для сравнения синтетический оксид магния марки Starmag.

Рецептура 1 - Полихлоропрен, холодное крепление

№	Ингредиент	Марка	МагПро о 150	МагПро о 170	МагПро о 150- 3,5	МагПро о 150 ХР	MgO синт .
1	Каучук хлоропреновый	Аналог Ваупрен 330	11,7	11,7	11,7	11,7	11,7
2	Смола фенол- формальдегидная	101 К	9,3	9,3	9,3	9,3	9,3
3	Смола нефтеполимерна я	Р 120	1	1	1	1	1
4	Оксид магния	МагПро 150	0,8	-	-	-	-
	Оксид магния	МагПро 170	-	0,8	-	-	-
	Оксид магния	МагПро 150-3,5	-	-	0,8	-	-
	Оксид магния	МагПро 150 ХР	-	-	-	0,8	-
	Оксид магния	MgO синт	-	-	-	-	0,8
5	Оксид цинка		0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
6	Растворитель	толуол/этилацетат/нефра с	76,7	76,7	76,7	76,7	76,7
	ИТОГО		100	100	100	100	100

Рецептура 2 - Полихлоропрен +хлорированный НК, горячее крепление

№	Ингредиент	Возможная марка	МагПро 150	МагПро 170	МагПро 150-3,5	МагПро 150 XP	MgO синт.
1	Хлорированный НК	Аналог Pergut B-20	9	9	9	9	9
2	Каучук хлоропреновый	Аналог Ваурен 611	3	3	3	3	3
3	Смола фенол-формальдегидная	101 К	6	6	6	6	6
4	Оксид магния	МагПро 150	3	-	-	-	-
	Оксид магния	МагПро 170	-	3	-	-	-
	Оксид магния	МагПро 150-3,5	-	-	3	-	-
	Оксид магния	МагПро 150 XP	-	-	-	3	-
	Оксид магния	MgO синт	-	-	-	-	3
5	Растворитель	толуол	79	79	79	79	79
	ИТОГО		100	100	100	100	100

Сравнительные характеристики используемых природных оксидов магния приведены в таблице 3.

Таблица 3.

Показатель	МагПро 150	МагПро 170	МагПро 150-3,5	МагПро 150 XP
Содержание MgO, %	95,07	94,89	95,37	96,51
Содержание CaO, %	2,55	2,57	2,42	1,43
Содержание SiO ₂ , %	1,35	1,42	1,18	0,57
Содержание Fe ₂ O ₃ , %	0,13	0,11	0,12	0,07
Насыпная масса, кг/м ³	408	442	350	426
Гранулометрическое распределение, мкм	8,6	8,6	3,8	8,9
Удельная площадь поверхности, м ² /г	149,6	168,0	161,4	152,0

Склеиваемые субстраты: ткань – кирза, обувная резина, металл – сталь
3.

3. Методы исследования

Методика определения динамической вязкости растворов полимеров (ГОСТ 1929-8).

Определение динамической вязкости проводится с помощью ротационного вискозиметра BROOKFIELD DV-E:



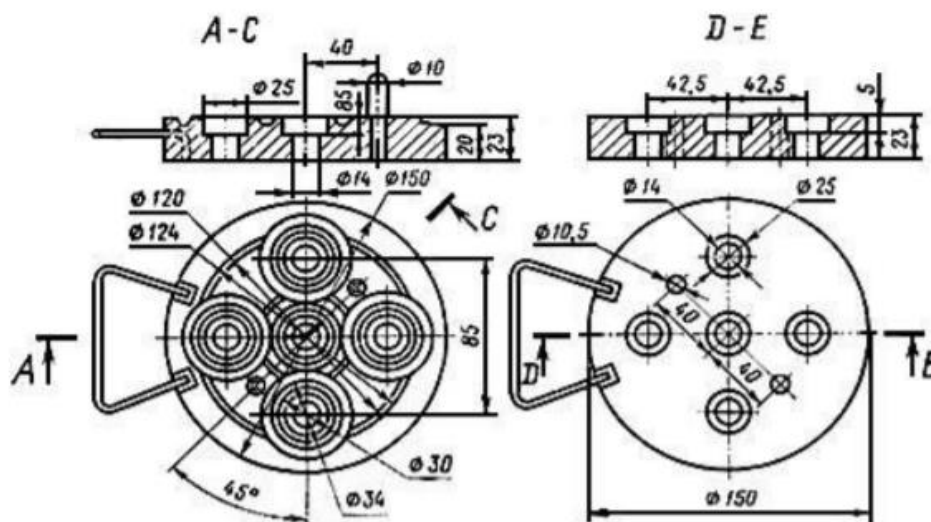
Принцип действия заключается в том, что цилиндрический шпиндель приводится во вращение синхронным двигателем с постоянной скоростью в испытуемом продукте. Сопротивление жидкости вращению шпинделя, зависящее от вязкости продукта, обуславливает крутящий момент, который фиксируется отклонением цилиндрической винтовой пружины, которая соединяется с измерительным валом с помощью шпинделя. Скорость вращения варьируется от 0,3 до 100 таким образом, чтобы крутящий момент лежал в диапазоне от 30 до 40%. Крутящий момент пропорционален вязкости измеряемого продукта. Для более широкого измерения вязкостей имеется большое число различных шпинделей, отличающихся между собой диаметром.

Химический стакан наполняется испытуемой жидкостью, чтобы в него не попадали пузырьки воздуха, затем он помещается в термостатирующую жидкостную баню на время необходимое для достижения заданной температуры исследования. Затем в стакан помещается шпиндель, и

включают прибор. Калибруется прибор непосредственно самим производителем. Измерения проводятся до тех пор, пока значения будут отличаться друг от друга не более, чем на 3%. Значение динамической вязкости выводится непосредственно на монитор прибора.

Определение прочности связи резины с металлом по ГОСТ 209-75.

Настоящий стандарт распространяется на резину и клей и устанавливает методы определения прочности связи их с металлом при отрыве. Сущность методов заключается в измерении силы, необходимой для разрушения связи между поверхностями резины, клея и металла, которые соединены между собой; при этом усилие должно действовать перпендикулярно к поверхности соединения при испытании. Настоящий стандарт не распространяется на определение прочности связи губчатой резины с металлом. Заготовки для образцов вырубают из резиновой смеси штанцевым ножом размерами, обеспечивающими выпрессовку резины при формовании. После сушки арматуры с нанесённым слоем клея на неё накладывают резиновую смесь, также обезжиренную нефрасом, и вулканизуют детали. Металлические грибки и заготовки образцов для испытаний устанавливают в пресс-формы:

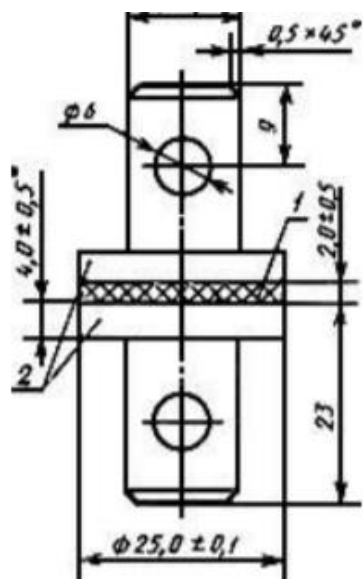


Пресс-формы предварительно подогревают до температуры вулканизации резиновой смеси. Время, давление на пресс форму и температуру вулканизации устанавливают в соответствии с НТД на резину. После вулканизации образцы извлекают из пресс-формы, при этом не допускаются

никакие механические воздействия на склеенные поверхности. После остывания данные образцы отделяют друг от друга с помощью ножниц, или других инструментов.

Испытания проводятся на разрывной машине с силоизмерителем безынерционного типа. Разрывная машина должна быть снабжена приспособлением, которое обеспечивает центрирование направления прикладываемой к образцу нагрузки при испытании так, чтобы в ходе испытания сила отрыва действовала перпендикулярно поверхности склеивания. Разрывная машина должна обеспечить скорость движения подвижного зажима 25-100 мм/мин при проведении испытаний.

Образцы для испытания представляют собой резиновый диск с высотой $(2,0 \pm 0,5)$ мм и диаметром $(25,0 \pm 0,1)$ мм, его основание соединено с металлическим грибком:



За диаметр образца для испытания берут диаметр металлического грибка, за высоту диска - соответствующий размер прессформы.

Образцы испытывают не ранее чем через 16 ч и не позднее чем через сутки после вулканизации. Образцы не должны иметь недопрессовок, перекосов, трещин резины. Регистрируют максимальную силу и характер разрушения образца. Испытанию подвергают пять образцов от каждой характеризуемой

пробы. Адгезионная прочность – сила, необходимая для разрушения адгезионного соединения, отнесенная к площади адгезионного контакта:

$$\sigma_{вр} = \frac{P_{max}}{F}$$

F – площадь поперечного сечения рабочего участка. P – максимальная нагрузка в момент разрушения.

Определение прочности связи резины с металлом при отслаивании по ГОСТ 411-77.

Подготовка образцов. Образец для испытания представляет собой металлическую пластину размером 110x25x4 мм и приклеенную к ней полоску резины размером 160x25x4 или 110x25x6 мм. Один конец полоски резины (50 мм) остается свободным и не соприкасается с металлической поверхностью.

Проведение испытания. Испытание производят на разрывной машине. При проведении испытаний резиновую полоску отслаивают от металлической пластины под углом 90° или 180°. При этом скорость движения нижнего зажима составляет 50±5 или 100±10 мм/мин на участке 9-10 см.

Прочность связи резины с металлом при отслаивании (σотс, кН/м) вычисляют по формуле:

$$\sigma_{отс} = (Pk_1 + Pk_2 + Pk_3 + \dots + Pk_n) / (bn)$$

где Pk1, Pk2... Pkn - средняя нагрузка, при которой происходит расслаивание каждого образца в отдельности, кН; b- ширина образца резины, м; n - число испытанных образцов.

Определение прочности склеивания при расслаивании

Определение прочности склеивания слоев резины с резиной, прорезиненных тканей между собой и резины с другими материалами (по ГОСТ 6768-75).

Определение прочности склеивания при расслаивании резины с резиной, прорезиненных тканей между собой и резины с другими материалами заключается в расслаивании испытуемого образца на разрывной машине и в вычислении нагрузки и килограммах, отнесенной к средней ширине образца в сантиметрах.

Подготовка образцов. Образцы для испытания на сопротивление расслаиванию должны иметь форму прямоугольных полосок шириной 25 мм и длиной 100-150 мм, толщиной не более 12 мм.

Во избежание растяжения резины при испытании, к резине, из которой готовят образцы, должны быть привулканизованы слои ткани. Направление основы ткани при этом должно совпадать с направлением каландрирования резины.

Образцы вырезают так, чтобы большая ось образца совпадала с направлением каландрирования резины и основы ткани. При вырубке образцов из готовых изделий в протоколе испытания должно быть указано расположение образцов относительно формы этого изделия.

Один из концов образца предварительно расслаивают на 30-50 мм по длине для закрепления его в зажимах машины.

Проведение испытания. Испытание производят на разрывной машине, номинальное значение шкалы которой не должно превышать более чем в 5 раз измеряемую величину нагрузки при расслаивании. Шкала нагрузок разрывной машины должна позволять отсчитывать измеряемую величину нагрузок при расслаивании с точностью $\pm 1\%$. Скорость движения нижнего зажима при испытании $20 \pm 2,0$ мм/мин.

Ширину образца измеряют в трех точках участка, подлежащего расслаиванию, с точностью до 0,5 мм; при этом за расчетную величину принимают среднее арифметическое из трех замеров.

Расслаивание производят на участке 40-60 мм длины образца и записывают не менее пяти пар максимальных и минимальных показаний нагрузки по шкале, при этом средняя нагрузка подсчитывается как среднее арифметическое из всех записанных максимальных и минимальных показателей.

Число испытываемых образцов для каждой пробы – не менее 3.

Прочность склеивания при расслаивании $R_{расс}$ (в кН/м (кгс/см)) вычисляют по формуле:

$$R_{расс} = P/b$$

где $R_{расс}$ - средняя нагрузка, при которой происходит расслаивание образца, кгс

b - ширина испытываемого образца, см.

За прочность склеивания при расслаивании принимают среднее арифметическое значение результатов всех испытаний.

Жизнеспособность клея.

Жизнеспособность клея определяли по изменению таких показателей, как внешний вид, вязкость, прочность при расслаивании во времени – через 1 месяц.

5. Исследование оксидов магния различных марок в составе клеевых композиций холодного отверждения на основе полихлоропрена

Были изготовлены клеевые композиции согласно рецептуре, приведенной в таблице 1. Клеевые композиции с такими оксидами, как МагПро 150, МагПро 170 и МагПро 150 ХР имели характерный для данного вида клея светло-коричневый цвет. Клеевые композиции, содержащие МагПро 150-3,5 и синтетический оксид магния, имеют более темный коричневый цвет, что может свидетельствовать о более интенсивном протекании реакции между фенол-формальдегидной смолой и оксидом магния.



150

170

150 ХР

150-3.5

Starma

Результаты испытаний клеев холодного отверждения на основе полихлоропрена приведены в таблице 3.

Таблица 3.

№ п/п	Показатель	МагПро 150	МагПро 170	МагПро 150 ХР	МагПро 150-3,5	Синт
1	Прочность связи ткань-ткань, кН/м	1,7	1,6	1,6	2,8	2,5
2	Прочность связи резина-резина, кН/м	1,5	1,4	1,4	1,9	2,0
3	Прочность связи резина-металл, кН/м	1,2	1,2	1,4	2,1	2,2
4	Вязкость по Брукфильду, сП (шпиндель 2, скорость 10)	1660	1700	2060	1510	1584
5	Жизнеспособность клея (через месяц), %	Без изменений	Без изменений	Без изменений	Без изменений	Без изменений

Характер разрыва образцов:

MagPro 150



Ткань



Резина



Резина-металл

MagPro 170



Ткань

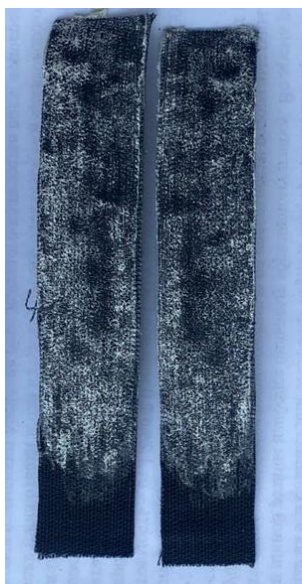


Резина



Резина-металл

MagПро 150 XP



Ткань



Резина



Резина -металл

MagПро 150-3,5



Ткань



Резина



Резина-металл

Синтетический



Ткань



Резина



Резина-металл

По характеру разрыва образцов можно видеть, что при склеивании ткани во всех случаях наблюдается когезионное разрушение (по клеевой пленке). Данный субстрат часто используется для оценки прочности самой клеевой пленки. Наиболее высоким показателем прочности связи обладает клеевое соединение ткань-ткань, полученной с использованием клея с МагПро 150 3,5.

Иная картина наблюдается при склеивании резины. МагПро 150, МагПро 170 и МагПро 150 ХР дают адгезионный характер разрыва (по границе клей-субстрат). МагПро 150-3,5 и синтетический оксид магния – когезионное разрушение, при это прочность связи резина-резина у данных композиций также выше, в среднем, на 25%, чем у трех вышеуказанных.

При склеивании резины с металлом МагПро 150, МагПро 170 и МагПро 150 ХР дают адгезионной/ когезионный разрыв 90/10, МагПро 150-3,5 и синтетический – адгезионный по границе раздела клей-металл (адгезия к резине выше).

5. Исследование оксидов магния различных марок в составе клеевых композициях горячего отверждения на основе смеси полихлоропрена и хлорированного натурального каучука

Были изготовлены клеевые композиции согласно рецептуре, приведенной в таблице 2. Клеевые композиции с такими оксидами, как МагПро 150, МагПро 170 и МагПро 150 ХР имели характерный для данного вида клея светло-коричневый цвет. Клеевые композиции, содержащие МагПро 150-3,5 и синтетический оксид магния, имеют более темный коричневый цвет, что может свидетельствовать о более интенсивном протекании реакции между фенол-формальдегидной смолой и оксидом магния.



150

170

150 ХР

150-3.5

Starmag

Результаты испытаний клеев горячего отверждения на основе полихлоропрена и ХНК приведены в таблице 4.

Таблица 4.

№ п/п	Показатель	МагПро 150	МагПро 170	МагПро 150 ХР	МагПро 150-3,5	Синт
1	Вязкость по Брукфильду, сП (шпиндель 2, скорость 10)	1950	1750	1820	1700	1780
2	Прочность связи резина-металл при отрыве, кгс/см ²	6,2	5,9	6,1	10,2	4,0
3	Жизнеспособность клея (через месяц), %	Без изменений	Без изменений	Без изменений	Без изменений	Без изменений

Из таблицы 4 можно видеть, что все клеевые композиции с природными оксидами магния превосходят по прочности связи резина-металл синтетический образец. При этом МагПро 150-3,5 дает показатель на 60% выше, чем у остальных природных марок, и в 2,5 раза выше, чем синтетический.

Характер разрыва у всех испытуемых образцов – адгезионный, по границе резина-металл.



150



170



150 XP



150-3.5



Starmag

Выводы:

В результате проведенных сравнительных испытаний природных оксидов магния марок МагПро 150, МагПро 170, МагПро 150 ХР, МагПро 150-3,5 и синтетического оксида магния марки Starmag в клеях холодного отверждения на основе полихлоропрена было выявлено, что клеевые композиции, содержащие МагПро 150-3,5 и синтетический оксид магния имеют более темную окраску, что может свидетельствовать о более эффективном протекании реакции хелатообразования, что подтверждается полученными результатами по прочности связи на различных субстратах. По всей вероятности, более полному взаимодействию с фенол-формальдегидной смолой содействует определённый гранулометрический состав марки МагПро 150-3,5. При этом чистота оксида магния не оказывает существенного влияния на адгезионные свойства исследуемых клеевых композиций.

При исследовании природных оксидов магния марок МагПро 150, МагПро 170, МагПро 150 ХР, МагПро 150-3,5 и синтетического оксида магния марки Starmag в клеях горячего отверждения на основе хлорированного НК и полихлоропрена было выявлено, что клеевые композиции, содержащие МагПро 150-3,5 и синтетический оксид магния также имеют более темную окраску. Наибольшую прочность связи резина-металл при отрыве также дает клеевая композиция, содержащая МагПро 150-3,5.

Таким образом, гранулометрический состав марки МагПро 150-3,5 способствует более полному протеканию реакции хелатообразования, что приводит к повышению прочности связи в клеях холодного отверждения, а также улучшает взаимодействие с металлами и хлорполимерами при температурах вулканизации, увеличивая прочность клеевой пленки.

Рекомендации по использованию и дальнейшим исследованиям природных марок МагПро в клеевых композициях различного назначения:

1. Природный оксид магния рекомендуется для клеев горячего отверждения на основе хлорсодержащих полимеров взамен синтетического.
2. МагПро 150-3,5 рекомендуется для использования в клеях холодного отверждения на основе полихлоропрена в тех областях применения, где темный цвет клеевых композиций не является критичным показателем.
3. Необходимо детально изучить влияние гранулометрического состава оксида магния на адгезионные свойства клеевых композиций различного назначения.

Список литературы:

1. Петрова, А.П. Клеящие материалы. Справочник /Отв. ред. д.т.н. Е.Н. Каблов, д.т.н. С.В. Резниченко. – М. : ЗАО Редакция журнала «Каучук и резина», 2002. – 196 с. – ISBN 5-900800-02-4.
2. Поциус, А. Клеи, адгезия, технология склеивания / А. Поциус. Пер. с англ. под ред. Комарова Г.В. – СПб. : Профессия, 2007. – 376 с.
3. A. A. Zuev, L. R. Lusova, and N. P. Boreiko. Chlorinated isoprene rubbers in adhesive composites / Int.Polym. Sci. Technol. – 2017. – 44. – 5. – p.25–28.
4. Запорожская А.Е. Механизм образования адгезионной связи между эластомерами и фенолформальдегидным олигомером. // Высокомолекулярные соединения. – Сер.А. – Т.25. – 1983. –№2. – С. 371 – 374.
5. Клеи для авиационной техники/ А.П. Петрова, Н.Ф. Лукина, Л.А. Дементьева, Т.Ю. Тюменева, И.А Авдоница, Н.С. Жадова , ВИАМ , 2010
6. Корнев, А.Е. Технология эластомерных материалов: Учеб. для вузов. / А.Е. Корнев, А.М. Буканов, О.Н. Шевердяев. – М: Истек, 2009. – 502 с.
7. Люсова, Л.Р. Физико-химические и технологические основы создания эластомерных клеевых композиций: дис...канд. техн. наук: 05.17.06 / Люсова Людмила Ромуальдовна. М., 2007. – 272 с
8. Люсова Л.Р. Способы оценки адгезионной прочности систем «резина-резина», «резина-металл», «резина-текстильный материал». Учебно-методическое пособие/ Люсова Л.Р., Наумова Ю.А., Зувев А.А., Ильин А.А.– М.: МИРЭА –Российский технологический университет, 2018