

Исследование влияния оксида магния МагПро® на свойства растворных клеев холодного отверждения на основе полихлоропрена

Сдобнов К.С. (вед. техн. спец.)¹⁾, Котова С.В. (к.т.н., доцент)²⁾, Ткачева Н.Н. (студент)²⁾

¹⁾ ООО «Русское Горно-Химическое Общество», Москва, ksdobnov@brucite.plus

²⁾ ФГБОУ ВО МИРЭА – Российский технологический университет (ИТХТ им. М.В. Ломоносова), Москва

Проведено сравнение оксида магния (MgO), получаемого путем кальцинирования минерала брусит – МагПро®150, с синтетическими аналогами в составе клеевых композиций холодного отверждения (КК) на основе хлоропренового каучука Ваурпен 330. КК были изготовлены по двум технологиям – с одновременным введением всех ингредиентов и с предварительным смешением фенол-формальдегидной смолы и MgO. Показано, что КК с природным MgO МагПро®150 не уступают по адгезионным свойствам, жизнеспособности и цвету клеям с синтетическими марками MgO. Для получения КК с улучшенными адгезионными характеристиками рекомендуется проводить предварительное смешение MgO и фенол-формальдегидной смолы с небольшим количеством воды для образования хелатного комплекса.

Ключевые слова: оксид магния, жженая магнезия, минерал брусит, эластомерные клеи, полихлоропрен, хелат магния, замена ингредиентов

KAUCHUK I REZINA / INGREDIENTS

Effect of MagPro® Magnesium Oxide on the Properties of Cold-Setting Polychloroprene Based Solution Adhesives

Sdobnov K.S. (Techn. Product Manager)¹⁾, Kotova S.V. (Ph.D. [Techn.], Assist. Prof.)²⁾, Tkacheva N.N. (Student)²⁾

¹⁾ «Russian Mining Chemical Company» Ltd, Moscow

²⁾ MIREA – Russian Technological University, Moscow

The comparison of MagPro®150 magnesium oxide (MgO), obtained by calcination of brucite mineral, with synthetic analogues was carried out in the composition of cold-setting solution adhesives (A) based on Baypren 330. Two technologies of adhesive production were tested – simultaneous introduction of all ingredients and preliminary mixing of phenol formaldehyde resin with MgO. It has been shown that A containing MagPro®150 natural based MgO have the same level of adhesive properties, pot life and color as adhesives with synthetic grades of MgO. To obtain adhesives A with improved adhesive characteristics, it is recommended to pre-mix MgO and phenol formaldehyde resin with a small amount of water to form a chelate complex.

Key words magnesium oxide, reactive magnesia, brucite mineral, elastomeric adhesive, polychloroprene rubber, magnesium chelate, ingredient substitution

DOI: 10.47664/0022-9466-2022-81-3-124-127

Эластомерные клеи нашли широкое применение в различных отраслях промышленности, поскольку сочетают в себе хорошие деформационные и прочностные свойства, благодаря чему клеевые соединения, полученные с их использованием, выдерживают воздействие ударных и отслаивающих нагрузок [1].

Основными каучуками, используемыми для производства эластомерных клеев, являются полихлоропрены (ПХ) ввиду их способности к кристаллизации, что обеспечивает высокую первоначальную прочность склеивания, а также ее нарастание с течением времени, что особенно важно при создании клеевых композиций холодного отверждения.

Клеи на основе ПХ являются универсальными, их применяют для склеивания широкого круга различных материалов: резин между собой и с металлами, а также тканей, линолеума, древесины, алюминиевых и стальных листов [2].

В состав клеев на основе ПХ, помимо растворителя, входят модифицирующие смолы и наполнители [3]. В вулканизирующую группу входят обычно оксиды металлов (цинка, магния, титана и др.), а в качестве наполнителей применяют технический углерод, белую сажу, аэросил.

Установлено, что оксиды металлов, в частности оксид магния, и алкилфенол-формальдегидные смолы (АФФС), входящие в состав клеев, могут взаимодействовать с образованием комплексных соединений – хелатов [4].

Благодаря пространственной структуре хелаты повышают температуру текучести полихлоропрена, твердость, напряжение при удлинении и прочность. Поэтому композиция с хелатными соединениями обеспечивает наиболее высокую прочность крепления. Следовательно, продукты взаимодействия АФФС с MgO, образующие в клеевом шве в отсутствие растворителя пространственную структуру, препятствуют течению клеевого шва под нагрузкой, увеличивают прочность крепления при нормальных и повышенных температурах, т.е. их можно рассматривать как армирующую добавку, а полихлоропрен выполняет роль эластичного связующего.

Существуют три способа получения хелатов в растворе:

1. Полихлоропрен с антиоксидантом и оксидами магния и цинка измельчают на вальцах и растворяют в растворителе, а затем в полученный раствор добавляют смолу.

2. Все ингредиенты без вальцевания одновременно вводят в растворитель.

3. Способ, называемый «предварительной реакцией». В определенной части растворителя осуществляется реакция между оксидом магния и смолой. Полихлоропрен и остальные ингредиенты, входящие в состав клея, растворяют в другой части растворителя. Затем растворы сливают друг с другом.

Хотя первый и второй способы являются, несомненно, более простыми, третий способ обладает определенным специфическим преимуществом. На скорость протекания реакции между смолой и оксидом магния в огромной степени влияет выбор растворителя, в котором и происходит реакция. Скорости реакции можно определить замером процентного содержания MgO, вступившего в реакцию за данный период времени. Известно, что для обеспечения приемлемой скорости реакцию необходимо проводить в одном из неполярных растворителей, например, в толуоле или гексане. Добавление воды значительно ускоряет

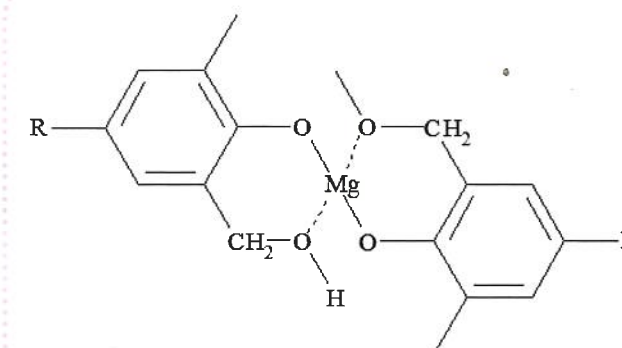


Рис. 1. Структурная формула хелата магния и фенол-формальдегидной смолы

Fig. 1. Structural formula of chelate formed by magnesium oxide and phenol-formaldehyde (PF) resin

процесс прохождения реакции хелатообразования [5]. Скорость реакции взаимодействия смол с оксидом магния можно увеличить нагреванием и измельчением последнего.

При комнатной температуре взаимодействие смолы с оксидами металла протекает в течение нескольких дней, проведение реакции в шаровой мельнице позволяет сократить время до 3ч.

Для создания более благоприятных условий протекания этой реакции полихлоропреновые клеи за рубежом часто изготавливают в две стадии. Первая стадия – получение хелата в шаровой мельнице, вторая – изготовление клея путем соединения растворов полихлоропрена и хелатов.

Использование готовых хелатов позволяет уменьшить брак в производстве клеев, снизить продолжительность их вызревания, т.е. вулканизации (так как исключается время, необходимое для взаимодействия смолы с MgO), повысить теплостойкость клеев.

Целью работы было сравнение оксида магния, получаемого путем кальцинирования минерала брусит – МагПро®150, с синтетическими аналогами в составе клеевых композиций холодного отверждения на основе хлоропренового каучука Ваурпен 330.

Компания ООО «Вязьма-Брусит», являющаяся производственным предприятием группы компаний ООО «Русское Горно-Химическое Общество», производит оксид магния под торговой маркой МагПро® путем непрямого обжига при строго контролируемой температуре природного гидроксида магния (минерала брусит), получая при этом продукт с высоким содержанием оксида магния (около 95 % при пересчете на прокаленное вещество) и высокой площадью поверхности 150–170 м²/г. При этом в связи со своим природным происхождением итоговый продукт отличается от синтетических марок жженой магнезии, соответствующих ГОСТ 844-79, более высоким содержанием оксида кальция и оксида железа.

Однако, синтетические марки оксида магния обладают высоким уровнем себестоимости в связи со стоимостью изначального сырья и с необходимостью использования множества промежуточных химических процессов. В свою очередь, аналоги, произведенные путем обжига

Таблица 1. Основные характеристики использованных марок оксида магния

Table 1. The main characteristics of the used magnesium oxide grades

Показатель	MagПро*150	Синт 1	Синт 2
Содержание MgO, %	94,06	98,0	99,05
Содержание CaO, %	2,84	0,80	0,49
Содержание Fe ₂ O ₃ , %	0,10	0,04	0,02
Гранулометрический состав D ₅₀ , мкм	8,0	5,0	3,5
Потери массы при прокаливании (950 °С), %	7,8	5,2	2,7
Удельная площадь поверхности, м ² /г	148,5	144,0	106,0

других содержащих магниевых минералов, таких как магнезит и доломит, не обладают высокой площадью поверхности, что важно для применения оксида магния в клеевых системах на основе полихлоропрена. Таким образом, использование для производства MagПро* брусита в качестве наиболее богатого магнием среди всех содержащих магниевых минералов в сочетании с технологией непрямого обжига при невысокой температуре позволяет получать жженую магнезию с высокой активностью и максимально высоким содержанием оксида магния наиболее экономичным способом.

Характеристики марок оксида магния, использованных в данной работе представлены в табл. 1.

Определение вязкости на вискозиметре Брукфильда проводилось по ГОСТ 25271-93, прочности связи при расслаивании резина-резина, ткань-ткань по ГОСТ 6768-75.

Таблица 2. Рецептуры клеев с одновременным введением ингредиентов

Table 2. Adhesive formulations with the simultaneous introduction of ingredients

Ингредиент	Содержание, % (масс.)		
	1	2	3
Каучук Ваурген 330	14,0	14,0	14,0
Алкил-фенолформальдегидная смола 101 К	4,8	4,8	4,8
Оксид цинка	0,5	0,5	0,5
Природный оксид магния MagПро*150	0,7	-	-
Оксид магния синтетический 1	-	0,7	-
Оксид магния синтетический 2	-	-	0,7
Этилацетат+бензин+толуол	79,86	79,86	79,86
Вода	0,14	0,14	0,14
ИТОГО	100	100	100

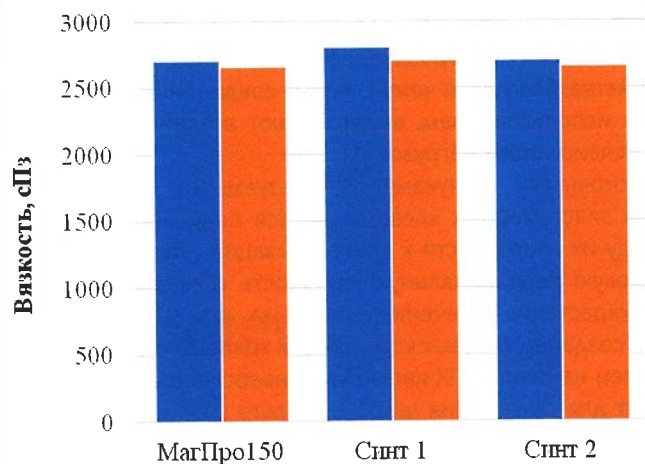


Рис. 2. Зависимость вязкости по Брукфильду (шпиндель 2, 10 об/мин) от типа использованного оксида магния

Fig. 2. Dependence of Brookfield viscosity (spindle 2, 10 rpm) on the grade of magnesium oxide used

Клеевые композиции были изготовлены по двум технологиям: с одновременным введением всех ингредиентов (табл. 2) и с предварительным получением хелата (табл. 3).

Как можно видеть из рис. 2, способ изготовления клеевой композиции не влияет на вязкость. Не обнаружено существенных различий в вязкости клеев при использовании природного оксида магния и его синтетических аналогов. Также по результатам работы установлено, что использование исследованных марок оксида магния не влияют на уровень липкости, жизнеспособность и цвет клея. Последнее важно для использования в обувных клеях.

Таблица 3. Рецептуры клеев с предварительным смешением фенол-формальдегидной смолы и оксида магния

Table 3. Adhesive formulations with pre-mixing of phenol-formaldehyde resin and magnesium oxide

Ингредиент	Содержание, % (масс.)		
	1	2	3
Предварительное смешение			
Алкил-фенолформальдегидная смола 101 К	4,8	4,8	4,8
Природный оксид магния MagПро*150	0,7	-	-
Оксид магния синтетический 1	-	0,7	-
Оксид магния синтетический 2	-	-	0,7
Вода	0,14	0,14	0,14
Толуол	6,86	6,86	6,86
Отдельное смешение			
Каучук Ваурген 330	14,0	14,0	14,0
Оксид цинка	0,5	0,5	0,5
Этилацетат+нефрас	73	73	73
ИТОГО	100	100	100

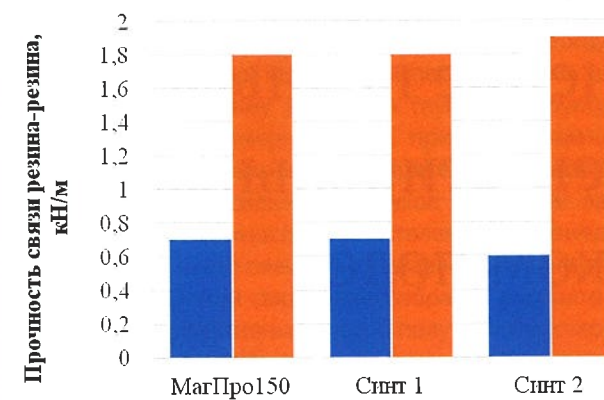


Рис. 3. Зависимость прочности связи резина-резина по ГОСТ 6768-75 от типа использованного оксида магния

Fig. 3. Dependence of the rubber-rubber adhesion strength on the grade of magnesium oxide used (the substrate is SBR rubber)

Однако, как можно видеть из рис. 3 и 4, предварительное изготовление хелата существенно сказывается на адгезионных свойствах клеев на основе полихлоропрена, а именно, предварительное смешение фенол-формальдегидной смолы с оксидом магния приводит к повышению прочности при расслаивании ткани в среднем на 30%, при склеивании образцов резины - в два раза. При этом марка оксида магния не оказывает существенного влияния на прочность склеивания.

Таким образом, в результате проведенных исследований можно сделать вывод, что клеевые композиции с природным оксидом магния MagПро*150 не уступают по адге-

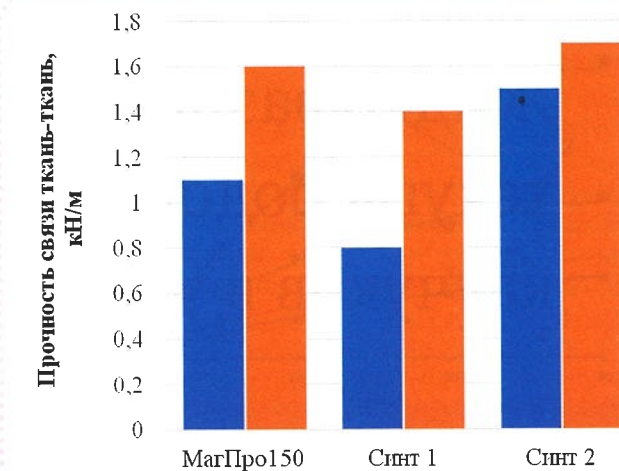


Рис. 4. Зависимость прочности связи ткань-ткань по ГОСТ 6768-75 от типа использованного оксида магния

Fig. 4. Dependence of the textile-textile adhesion strength on the grade of magnesium oxide used (the substrate is kersey textile)

зионным свойствам клеев с синтетическими оксидами. MagПро*150 может быть рекомендован к использованию в растворных клеевых композициях холодного отверждения на основе хлоропренового каучука. При замене синтетического оксида магния на MagПро*150 не требуется корректировка технологии изготовления клеевой композиции и изменения процентного соотношения компонентов.

Для получения клеевых составов с улучшенными адгезионными характеристиками рекомендуется проводить предварительное смешение оксида магния и фенол-формальдегидной смолы с небольшим количеством воды для образования хелатного комплекса.

Библиографический список

Ru

1. Большой справочник резинщика Ч.1. Каучуки и ингредиенты / под ред. С.В. Резниченко, Ю.Л. Морозова. М.:ООО «Издательский центр «Техинформ» МАИ», 2012. - 744 с.
2. Петрова А.П., Малышева Г.В. Клеи, клеевые связующие и клеевые препреги: учебное пособие. М.:ВИАМ, 2017. - 472 с.
3. Поциус А. Клеи, адгезия, технология склеивания: Пер. с англ. СПб.:Профессия, 2007. - 376 с.
4. Котова С.В. Адгезионные композиции холодного отверждения на основе бутадиен-нитрильного каучука: Дисс. ... к.т.н. М.: МГАТХТ, 2009. -149 с.
5. Alekhin A.K., Lyusova L.R., Naumova Yu.A. et al. Improving the adhesive properties of adhesives based on a mixture of nitrile // Polymer Science. Series D. 2020. V.13. N1. P. 26.

References

En

1. Bol'shoj spravochnik rezinshhika Ch.1. Kauchuki i ingredienty / pod red. S.V. Reznichenko, Ju.L. Morozova. M.:ООО «izdatel'skij centr «Tehinform» MAI», 2012. - 744 s.
2. Petrova A.P., Malysheva G.V. Klei, kleeveye svyazujushhie i kleeveye prepregi: uchebnoe posobie. M.:VIAM, 2017. - 472 s.
3. Pocius A. Klei, adgezija, tehnologija skleivaniya: Per. s angl. SPb.:Professija, 2007. - 376 s.
4. Kotova S.V. Adgezionnye kompozicii holodnogo otverzhdeniya na osnove butadien-nitriľnogo kauchuka: Diss. ... k.t.n. M.: MGATHT, 2009. -149 s.
5. Alekhin A.K., Lyusova L.R., Naumova Yu.A. et al. Improving the adhesive properties of adhesives based on a mixture of nitrile // Polymer Science. Series D. 2020. V.13. N1. P. 26.

Поступила в редакцию 22.05.2022.