

УДК 678.4.049.16

НОВЫЙ КЛЕЙ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ РЕЗИНОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ

В.С. Евчик, Н.Я. Кузьменко, В.С. Лотаков,
УНИКТИ "ДИНТЭМ", УГХТУ
г. Днепропетровск

Широкое применение в различных отраслях техники нашли клеи на основе изоцианатов [1,2]. Среди них наиболее используемый клей "Лейконат", представляет собой 20 % по массе раствор в дихлорэтано 4,4',4"- трифенилметантриизоцианата.

В зарубежной практике в производстве резинотехнических изделий не меньшее распространение получили клеи на основе хлорсодержащих полимеров, такие как хемлок (фирма "Хноксон", США), хемосил (фирма "Хенкель", Германия), тайплай (фирма "Борг-Варнер корп.", Великобритания [3,4].

В связи с запрещением использования озоноразрушающих легколетучих веществ, к которым относится и дихлорэтан, выпускаемый в Российской Федерации, клей "Лейконат" снят с производства, а заменителей его в Украине нет.

Целью выполненной работы явилась разработка клеев горячего крепления резин к металлу, аналогичных по свойствам клею "Лейконат", изготавливаемых на основе отечественного сырья и организация их серийного производства.

Для температурного крепления резин к металлу на основе полярных каучуков в работе был использован олигоизоцианатный продукт под условным наименованием "ПУ-МА-4Е" и раствор хлорсодержащего полимера. Характеристика составляющих клея приведена в табл. 1. Причем, используемый изоцианат из-за отсутствия в его составе озоноразрушающего растворителя является экологически безопасным в сравнении с ранее используемым клеем "Лейконат".

Таблица 1

Характеристика составляющих клея

Показатели	ПУМА-4Е	Хлорсодержащий полимер
Внешний вид	от темного до черного цвета	прозрачная жидкость
Плотность, кг/м ³ , при 20°С	1220-1238	-
Динамическая вязкость, МПа/с, при 25 °С	400-1000	-
Сухой остаток, % масс.	100	6
Содержание свободных изоционатных групп, % масс.	30-36	-
Вязкость по вискозиметру ВЗ-4 при 20 °С, сек.	-	48
Содержание хлора, % масс.	-	62,5

Правда, полностью отказаться от растворителя не удастся, так как для растворения хлорсодержащего полимера был применен полярный растворитель.

Отработку оптимального состава клея горячего крепления резины к металлу осуществляли с использованием резиновой смеси марки 7-В-14-1, на основе бутадиеннитрильного каучука СКН-18, которая широко применяется в машиностроении и содержит большое количество пластификатора.

Влияние соотношения олигоизоционата и хлорсодержащего полимера на параметры прочности связи резины с металлом при горячем прессовании приведены в табл. 2.

Из полученных показателей зависимости прочности крепления резины 7-В-14-1 к стали 20 при вулканизации видно, что в отсутствии раствора хлорсодержащего полимера олигоизоционат ПУМА-4Е обеспечивает достаточно высокий уровень прочности связи, которая составляет 5,6 МПа.

Однако, применение олигоизоцианата без пленкообразу-

ющей добавки невозможно из-за того, что он на металлической арматуре не высыхает с образованием прочно связанной с металлом пленки и при изготовлении образца (детали) смывается резиновой смесью с подложки.

Таблица 2

Влияние соотношения компонентов на прочность крепления резины 7-В-14-1 к металлу (Ст. 20)

Содержание компонентов, % масс.		Значения прочности крепле- ния	Характер разруше- ния
ПУМА-4Е	Раствор хлорсодержаще- го полимера		
-	100	0,3	Р/к
100	-	5,6	Р/р
20	80	1,2	Р/м
30	70	5,3	Р/р
40	60	5,5	Р/р
50	50	5,4	Р/р

*Р/р - по резине; Р/к - по границе резина-клей;

Р/м - по границе резина-металл.

Добавление к олигоизоцианату "ПУМА-4Е" раствора хлорсодержащего полимера в количестве от 50 до 80 % способствует увеличению показателя прочности связи резины с металлом. Оптимальная прочность достигается при содержании в клеевой смеси 40 % масс. олигоизоцианата и 60 % масс раствора хлорсодержащего полимера. При этом, при испытании образец разрушается по массиву резины, что свидетельствует о более высокой прочности адгезионного взаимодействия в сравнении с когезионным.

Указанное оптимальное соотношение составляющих было использовано в дальнейших исследованиях для отработки других переменных факторов.

Представляло интерес сопоставить уровень прочности связи резины 7-В-14-1 с металлом на стандартных образцах с другими марками клеев, применяемыми в промышленности.

Полученные результаты при использовании клеев "Лейконат", "Хемосил" и предлагаемого нами под условным наименованием ДК-01, приведены в табл. 3.

Таблица 3

Показатели прочности связи резины 7-В-14-1
к металлу с различными клеями

Наименование клея	Прочность связи резины с металлом, МПа	Характер разрушения
Лейконат	5,4	Р/р
Хемосил	5,5	Р/р
ДК-01	5,5	Р/р

Результаты свидетельствуют о том, что во всех случаях все стандартные образцы разрушаются по массиву резины, при этом прочность связи с металлом колеблется в пределах 5,4-5,5 МПа.

Поскольку резиновая смесь 7-В-14-1, в основном, предназначена для изготовления уплотнительных деталей, эксплуатирующихся в условиях воздействия масел и воздушной среды при различных температурах, было интересно сопоставить работоспособность стандартных клеевых соединений данной резины со Ст. 20 с использованием разных клеев.

Известно [2], что воздействие высоких температур и рабочих сред приводит к усилению протекания химических и физических процессов (как в клеевом соединении, так и в резине), которые влияют на изменение прочности связи резины с металлом.

Результаты эксперимента по старению стандартных резинометаллических образцов в воздухе и масле АМГ-10 при температуре 90 °С в течение 13 суток и в течение 30 суток в масле при температуре окружающей среды показали, что опытный клей ДК-01 по своим свойствам не уступает клею "Лейконат" и клею "Хемосил" фирмы "Хенкель", Германия (табл. 4).

Характеристики клеевых соединений
после старения в средах

Условия старения	Прочность крепления резины 7-B-14-1, МПа		
	ДК-01	Лейконат	Хемосил
13 суток при температуре 90°C в воздухе	7,7	9,4	8,7
13 суток при температуре 90 °С в масле АМГ-10	6,1	5,5	5,4
30 суток при температуре (25±2) °С в масле АМГ-10	5,4	4,5	5,4

Механические и физические свойства склеиваемых материалов являются важным фактором, который следует учитывать при разработке клея. Как правило, клей должен иметь такую адгезию к склеиваемым материалам, чтобы при механических испытаниях клеевого соединения происходило когезионное разрушение..

Существует большое количество клеев, в которых используются сочетания различных компонентов (полимеров, олигомеров, смол и модифицирующих добавок) с целью получения в клее свойств, присущих каждому ингредиенту в отдельности. Однако, перечень клеев горячего отверждения при креплении резин к металлу в процессе вулканизации ограничен в связи с тем, что для изготовления резиновых смесей используются каучуки, отличающиеся по своей структуре, свойствам и полярности. Исходя из этих представлений нами исследована прочность крепления резин на основе различных марок каучуков к металлу в процессе вулканизации. В табл. 5 приведены данные по прочности связи резин на основе бутадиеннитрильных каучуков, сочетаний бутадиеннитрильного и хлоропренового, изопренового и дивинилово-

го, а также на основе натурального, стирольного СКМС-30 АРКМ-15 и этиленпропиленового СКЭП-40. Стандартные резинометаллические образцы (грибки) для испытаний готовили двумя способами. По первому - на металлическую поверхность наносили кисточкой один слой клея ДК-01 и сушили при комнатной температуре в течение 60 мин. После сушки металлическую поверхность, на которую нанесен клей, совмещали с резиновой смесью и вулканизовали в прессформе на электрическом прессе по принятым режимам.

По второму - клей наносили на металлическую поверхность аналогично первому, но после сушки образцы с клеем дополнительно термостатировали в воздушном термостате при температуре 120 °С различное время.

Таблица 5

Прочность связи резин из различных каучуков к металлу (первый способ отверждения)

Марка резины	Наименование каучука резиновой смеси	Прочность связи резин с металлом, МПа	Характер разрушения
7-В-14-1	СКН-18	5,5	Р/р
ИРП-1348	СКИ-3+СКДС	4,1	Р/р, Р/к
ИРП-1347	СКИ-3+СКДС	1,2	Р/м
3311	НК	0,9	Р/м
ИРП-3012	СКН-18+СКН-26	5,4	Р/р
ИРП-2025	Найрит+СКН-18	4,2	Р/р
НО-68-1	Найрит+СКН-18	4,3	Р/р
51-1481	СКЭП-40	2,7	Р/м
6190	СКС-30АРКМ-15	4,6	Р/р, Р/м
3826С	СКН-40	1,3	Р/м
3826*	СКН-40	5,3	Р/р

*Примечание. Образец металла с клеевой пленкой предварительно термостатировался на воздухе при 120 °С в течение 20 мин.

Из представленных в табл. 5 данных видно, что исследуемые резины на основе неполярных каучуков имеют низкий уровень прочности связи с металлом, в то время как резины из полярных каучуков и их сочетаний, а также из стирольного каучука СКС-30АРКМ-15, имеют высокую прочность крепления резин к металлу и разрушение образцов при механическом испытании происходит по массиву резины. Исключение составляет резина марки 3826С, изготовленная на основе высокополярного каучука СКН-40. Низкую прочность связи резины 3826С с металлом на образцах без термостатирования можно объяснить более низкой полярностью клея ДК-01 по сравнению с полярностью каучука СКН-40 и, как следствие, плохая термодинамическая совместимость склеиваемых материалов. Однако, это предположение требует более глубоких исследований причин такого поведения клея ДК-01. Косвенным подтверждением правильности высказанного предположения являются данные прочности связи резины 3826С с металлом, полученные на термостатированных образцах с нанесенным клеем при температуре 120 °С в течение 20 мин. При этих условиях прочность крепления ее к металлу составляет 5,3 МПа, что находится на уровне других резин, изготовленных на основе бутадиен-нитрильных каучуков.

Из полученных результатов исследований прочности крепления резины 3826С к металлу вытекает необходимость установления оптимального режима термостатирования резинометаллических образцов для получения необходимой прочности связи резины с металлом. На рисунке приведена графическая зависимость прочности связи резины 3826С с металлом от продолжительности термостатирования образцов при температуре 120 °С. Как видно из полученной зависимости при увеличении длительности термостатирования до 30 мин. показатели прочности связи увеличиваются.

Дальнейшее увеличение длительности термостатирования приводит к плавному снижению регистрируемой проч-

ности крепления, что может свидетельствовать о деструктивных процессах, протекающих в клеевой пленке при такой температуре и времени выдержки. Вопрос установления наиболее слабо устойчивой к термоокислительной деструкции компонентов клея и ее влияния на прочность связи будет предметом следующего сообщения.

Таким образом, проведенные исследования показали, что разработанный новый клей ДК-01 обеспечивает высокий уровень прочности крепления резин на основе полярных каучуков к металлу, не уступающий лучшим зарубежным аналогам, характеризуется хорошими эксплуатационными свойствами, является экологически безопасным. В сочетании с имеющейся отечественной сырьевой, промышленной базой и меньшей дефицитностью он имеет все основания для широкого использования.

Клей ДК-01 успешно прошел производственные испытания на ряде заводов РТИ и предприятиях машиностроительного комплекса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дж. Шилдэ. Клеящие материалы. Пер. с англ. под ред. В.П. Батизата. -М.: Машиностроение, 1980. -368 с.
2. Кардашов А.А. Конструкционные клеи. -М.: Химия, 1980. - 288 с.
3. Ниазашвили Г.А., Лакиза О.В. Адгезивы и клеевые композиции для крепления эластомеров к металлам в процессе вулканизации. Тем. обзор. -М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1991. - 76 с.
4. Люсова Л.Р. и др. Клеи на основе галогенсодержащих полимеров. Тем. обзор. - М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1987. -40 с.