

Увеличение эластичности клеевого шва на основе полиуретана Increasing the elasticity of polyurethane-based adhesive joints

Н.П. КОТЕНКО, А.В. ТИНГАЙКИН, И.Б. ИЛЬЧИБАЕВА

N.P. KOTENKO, A.V. TINGAIKIN, I.B. ILCHIBAEVA

Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова, Ростовская обл., г. Новочеркасск

Platov South-Russian State Polytechnic University, Rostov region, Novocherkassk

pku@npi-tu.ru

Исследованы новые полиуретановые композиции с полиолами на основе пропиленгликоля и глицерина. Определены технологические параметры клеевой композиции: время старта, гелеобразования и время жизни (отлипа) клея. Разработан состав композиции для максимальной эластичности клеевого шва.

Ключевые слова: полиол, полиуретан, клеевая композиция, пена, эластичность, изоцианат

New polyurethane compositions with polyols based on propylene glycol and glycerin have been studied. The technological parameters of the adhesive composition were determined: the start time, gelation time, and the adhesive life (tack-free) time. The composition for maximum elasticity of the adhesive line has been developed.

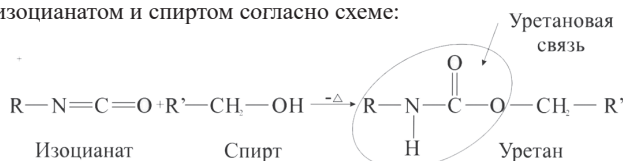
Keywords: polyol, polyurethane, adhesive composition, foam, elasticity, isocyanate

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-7-8-37-39

Полиуретановые клеи и пены получили свое широкое применение в строительной, обувной, текстильной промышленности, т.к. обладают высокой морозостойкостью и хорошей адгезией ко многим материалам. Адгезия обусловлена силами физического притяжения, возникающими из-за близкого контакта между пленкой адгезива и субстратом, и усиливается за счет водородных связей, которые полиуретан может распространять на многие субстраты. Клей смачивает поверхности субстратов и обеспечивает начальную адгезию, которая еще не является несущей (основной) силой, скрепляющей две части изделия. Клеевое соединение достигает необходимой силы за счет последующего отверждения [1–3].

В состав полиуретановых клеевых композиций входят два основных компонента – А и В. Компонент А – полиол, состоящий из простых полиэфиров на основе пропиленоксида, этиленоксида или глицерина, а также различных катализаторов и спецдобавок. Использование полиолов объясняется тем, что при комнатной температуре они представляют собой жидкости, обладающие значительной низкотемпературной гибкостью. Компонент В – метилendiизоцианат (МДИ).

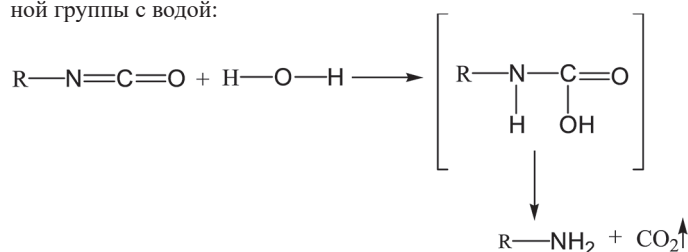
Реакция образования полиуретанового полимера протекает между изоцианатом и спиртом согласно схеме:



Реакции с полифункциональными реагентами способствуют поперечной сшивке полимеров [4].

Реакции образования газа

Для того, чтобы получилась пена, полиуретановые полимеры должны быть увеличены в объеме или раздуты введением в реакционную смесь пузырьков газа. Удобный источник газа – это диоксид углерода. Он может быть получен *in situ* (т.е. непосредственно внутри реакционной смеси) в результате реакции изоцианатной группы с водой:



Промежуточный продукт этой реакции – термически нестабильная карбаминная кислота, которая самопроизвольно разлагается на амин и диоксид углерода. Ячейки в конечной эластичной полиуретановой пене образуются в результате воздействия вспенивающего газа, диффундирующего внутрь пузырьков, зарождающихся в системе во время смешения. Пузырьки растут, достигая своего окончательного размера, который определяется количеством доступного вспенивающего агента, экзотермой реакции и степенью стабилизации пузырьков.

Целью данных исследований являлось улучшение эластичности клеевого шва двухкомпонентных полиуретановых клеев.

Цель была достигнута при решении следующих задач исследования:

1. Подобраны простые полиэфиры с более низким гидроксильным числом и высокой молекулярной массой для замены ими основного базового полиэфира.
2. Оценено влияние произведенной замены базового компонента от 20 до 100% по массе с описанием конечных свойств продукта.
3. Определены технологические параметры клеевой композиции: время старта, гелеобразования и время жизни (отлипа) клея.
4. Разработан состав композиции для максимальной эластичности клеевого шва.

Компоненты клея смешивают при температуре около 20°C непосредственно перед применением, т.к. жизнеспособность образующихся при этом гелеобразных составов – от нескольких минут до 3 часов. Продолжительность отверждения клеевого слоя – несколько часов при комнатной температуре.

Геометрические и морфологические факторы являются причиной широкой вариативности физических свойств, присущих эластичным полиуретановым пенам [4–6].

Временем старта считается время начала обильного образования в пене пузырьков газа и осветление пены. Методика измерения времени старта следующая: в стакан емкостью 200 мл наливают последовательно 20 г полиола и 24 г МДИ, перемешивают автоматической мешалкой с числом оборотов 1500 об/мин в течение 5 сек, с помощью секундомера засекая время старта.

Временем гелеобразования считается время от начала реакции гидроксильных групп –ОН с NCO группами изоцианата (МДИ) до момента поднятия «шапки». При этом перестают тянуться нити (рис. 1).

Время отверждения (жизни) – это минимальное время прессования, в течение которого клеевой шов набирает свою максимальную

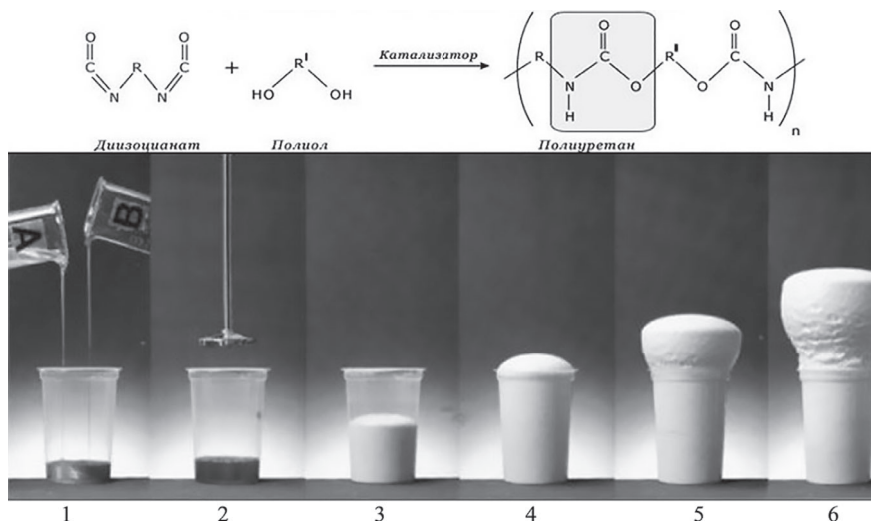


Рис. 1. Время гелеобразования (2 – время старта; 4 – время гелеобразования; 6 – время «жизни»).

прочность. Это составляет около 50–70% от конечной прочности клеевого соединения.

Температура отверждения может варьироваться от 20 до 300°C. Режим отверждения влияет на конечную прочность клеевого шва. При низких температурах в клеевом шве может образовываться сетчатая структура с низкой температурой стеклования. И наоборот, при высокой температуре образуется сетчатый полимер с высокой температурой стеклования, и прочность соединения клеевого шва с отрывным покрытием возрастает.

Для исследования эластичности клеевого шва применялся метод определения твердости по Шору А на приборе – дюрометре. При этом измерялась глубина вдавливания в материал определенного индентора под действием силы в заданных условиях (рис. 1). Образец должен представлять собой пластину или шайбу с параллельными плоскостями толщиной не менее 6 мм.

Таблица 1. Состав исходного полиола.

Наименование компонента	Процентное содержание, по массе
Простой полиэфир Лапрол ТП 1000	85–90%
Простой полиэфир Voranol CP450	3–5%
Простой полиэфир Voranol 2000L	До 3%
Катализатор DMDEE, TEDA 33%	1–1,5
Катализатор Ацетат калия	До 1%
Антипирен(пластификатор) TCPР	До 1,5%

Таблица 2. Характеристики простых полиэфиров.

Наименование показателя	Лапрол ТП 1000	Inovol C220	Inovol F3500	Inovol 330N
1. Гидроксильное число, мг КОН/г	150–160	56 ± 1,5	45,5–49,5	34 ± 1,5
2. pH, в пределах	4,5–7,0	5,0–7,0	5,0–7,0	5,0–7,0
3. Вязкость динамическая при 25°C, мПа·с	200–300	270–370	600–700	800–1000
4. Массовая доля воды, % масс., не более	0,045	≤ 0,02	≤ 0,05	≤ 0,05
5. Кислотное число, мг КОН/г, не более	0,1	≤ 0,05	≤ 0,05	≤ 0,08
6. Содержание ионов калия (K ⁺), мг/дм ³ , не более	10	1,05 ± 0,1	1,05 ± 0,1	1,05 ± 0,1
7. Молекулярная масса	1000	2000	3500	4700

Таблица 3. Показатели клеевой композиции с полиэфиром Inovol F3500

Показатели	ТП 1000 – 100%	(ТП 1000) – 80% + (F3500) – 20%	(ТП 1000) – 60% + (F3500) – 40%	(F3500) – 100%
Тест «в стакане» – с перемешиванием (1500 об/мин)				
Время старта, с	6,5	6,5	6	7
Время гелеобразования, с	21,5	21,5	20,5	22,5
Время подъёма, с	36,5	37,5	37	38,5
Шор А шапки пены через 1 час	60–65	58–60	55–56	51–50
Плотность, г/см ³	94,1	93,3	96,2	98,5
Тест в тонком слое на холодном металле – с перемешиванием				
Время старта, с	28	28	31	30
Время отлипа, с	50	44	45	45
Шор А поверхности через 1 час	74,9	72,4	69,7	67

Объектом исследований являлся полиол – компонент А полиуретановой композиции, а также клеевые швы при склеивании стеновых панелей толщиной 100 мм. Состав исходного полиола приведён в таблице 1.

В клеевой композиции была произведена частичная или полная замена базового простого полиэфира Лапрол ТП 1000 на полиэфиры с молекулярной массой выше 2000 г/моль и гидроксильным числом не выше 56 мг КОН/г (Inovol C220, Inovol F3500, Inovol 330N). Характеристики этих простых полиэфиров приведены в таблице 2.

Полиэфир простой Лапрол ТП 1000 – это продукт анионной полимеризации оксида пропилен. Inovol C220 представляет собой разновидность полиэфира на основе пропиленгликоля. Inovol F3500 и Inovol 330 представляют собой разновидности полиэфиров на основе глицерина.

Данные испытаний клеевых композиций с массовой долей компонента А – 18% и компонента В – 21,6% проводились при температуре 25°C и показали, что:

1. При замене полиэфира Лапрол ТП 1000 в количестве 20, 40 и 100% на Inovol C220 установлено, что
 - нет изменений в технологических временах;
 - увеличение твердости по Шору А (уменьшение эластичности) с 65 единиц до 67.
2. При замене полиэфира Лапрол ТП 1000 в количестве 20, 40 и 100% на Inovol F3500:

- нет изменений в технологических временах;
- уменьшение твёрдости по Шору А (увеличение эластичности): при 20% – с 65 единиц до 58; при 40 и 100% с 65 до 51.

3. В ходе замены полиэфира Лапрол ТП 1000 в количестве 50 и 100% на Inovol 330N:

- наблюдается изменение времени гелеобразования и подъема:
при 50% – гель с 21 до 19 с; подъем с 38 до 36 с;
при 100% – гель с 21 до 20 с; подъем с 38 до 42 с.
- уменьшение твердости по Шору А (увеличение эластичности):
при 50% – с 65 единиц до 51; при 100% – с 65 единиц до 49.

Сохранение технологических времён при замене базового полиэфира на полиэфиры Inovol, скорее всего, связано с одинаковой функциональностью продуктов. Можно отметить, что самым неудачным вариантом замены оказался Inovol C220, т.к. значения твердости по Шору А выросли до 77–79 единиц.

На наш взгляд, оптимальным полиэфиром для замены служит Inovol F3500. Данные испытаний клеевых композиций из полиэфира на основе глицерина приведены в таблице 3.

Проведение физико-механических испытаний клеевого шва (таблица 4) показало, что:

- при замене на Inovol C 220 происходит увеличение плотности клеевого шва и увеличение предела прочности на сжатие, но при этом уменьшение прочности на растяжение;
- при замене на Inovol F3500 наблюдается незначительное уменьшение плотности клеевого шва и увеличение прочности на растяжение и на сжатие;
- при замене на Inovol 330N наблюдается незначительное уменьшение плотности клеевого шва, но увеличение прочности на растяжение и сохранение прочности на сжатие.

Прочностные характеристики клеевого шва при склеивании стеновых панелей толщиной 100 мм даны в таблице 4.

Таблица 4. Прочностные характеристики клеевого шва.

Содержание полиэфира в полиоле	Предел прочности на растяжение, мПа	Предел прочности на сжатие, мПа
Исходный образец	0,13	0,07
20% Inovol C 220	0,116	0,072
40% Inovol C 220	0,12	0,074
100% Inovol C 220	0,11	0,078
20% Inovol F3500	0,13	0,073
40% Inovol F3500	0,14	0,079
100% Inovol F3500	0,145	0,081
50% Inovol 330N	0,15	0,09
100% Inovol 330N	0,178	0,09

Полученные данные показывают, что замена полиэфира Лапрол ТП 1000 на простые полиэфиры на основе глицерина с молекулярной массой выше 3500 Inovol F3500 и Inovol 330N обеспечивает увеличение эластичности клеевого шва, увеличение плотности пены, а также увеличение предела прочности на растяжение и сжатие.

Повышение эластичности при замене базового полиэфира на Inovol 330N и F3500 происходит, вероятнее всего, вследствие встраивания в структуру полиуретана более эластичных звеньев «нового» компонента с повышенной вязкостью. А технологические времена изменяются под влиянием менее реакционноспособного полиэфира с более низким значением гидроксильного числа и более высокой вязкостью.

Предлагаем для полиуретановой композиции оптимальный состав полиола на основе двух полиэфиров Лапрол ТП 1000 и Inovol F3500 в соотношении 1:1 (по 40–45% мас.) каждого полиэфира.

Литература

1. Композиционные материалы на основе полиуретанов Пер. с англ./ Под ред. Дж.М. Бюиста М: Химия, 1982. – с. 240.
2. Кольцов Н.И., Ефимов В.А., Полиуретаны. – М: Химия, 2000.
3. Малышева Г.В. Клеи и области их применения /Ремонт, восстановление, модернизация. 2002. – №5.
4. Марк Ф. Зонненшайн. Полиуретаны. Состав, свойства, производство, применение: Перевод с англ. М: Профессия, 2018.
5. Кардашов Д.А. Синтетические клеи: Учебное пособие. – М: Химия, 1986.
6. Рабек Я. Экспериментальные методы в химии полимеров. Ч. 2, М.: Мир, 1983.