



МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования

«МИРЭА – Российский технологический университет»

РТУ МИРЭА

Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова
Кафедра химии и технологии переработки эластомеров имени Ф.Ф. Кошелева

РАБОТА ДОПУЩЕНА К ЗАЩИТЕ

Заведующий кафедрой _____

Подпись

Люсова Людмила Ромуальдовна

ФИО

« ____ » _____ 20 ____ г.

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА

по направлению подготовки магистра

18.04.01

Код направления подготовки

Наименование

Химическая технология

направления подготовки

на тему: **Исследование дивинил-стирольных термоэластопластов как основы адгезионных композиций**

Обучающийся _____

Подпись

Мурзин Владимир Сергеевич

Фамилия Имя Отчество

Шифр

18X0698

Группа

ХЕМО-04-18

Руководитель
работы _____

Подпись

К.Т.Н., доцент

Ученая степень, ученое звание, должность

Котова С.В.

ФИО

Москва 2020 г



МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования

«МИРЭА – Российский технологический университет»

РТУ МИРЭА

Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова
Кафедра химии и технологии переработки эластомеров имени Ф.Ф. Кошелева

СОГЛАСОВАНО

Заведующий
кафедрой _____

Подпись

Люсова Людмила Ромуальдовна

ФИО

«10» февраля 2020 г.

УТВЕРЖДАЮ

Директор
института _____

Подпись

Маслов Михаил Александрович

ФИО

«10» февраля 2020 г.

1. ЗАДАНИЕ

на выполнение выпускной квалификационной работы магистра
(магистерской диссертации)

Обучающийся

Мурзин Владимир Сергеевич

Фамилия Имя Отчество

Шифр

18X0698

Направление подготовки

18.04.01

Код направления подготовки

Наименование

Химическая технология

направления подготовки

Группа:

ХЕМО-04-18

1. Тема выпускной квалификационной работы магистра:

Исследование дивинил-стирольных термоэластопластов как основы адгезионных композиций.

2. Цель и задачи выпускной квалификационной работы магистра

Цель работы: Исследование свойств адгезивов на основе дивинил-стирольных термоэластопластов в зависимости от содержания стирола и структуры.

Задачи работы:

1. Подобрать термопластичную эластомерную основу для различных видов адгезионных композиций;

2. Определить технологические, адгезионные и эксплуатационные характеристики адгезионных композиций;
3. Изучить влияние структуры термоэластопластов на свойства адгезионных композиций.

3. Этапы выпускной квалификационной работы магистра:

№ этапа	Наименование этапа выпускной квалификационной работы	Содержание этапа выпускной квалификационной работы	Результат выполнения этапа ВКР	Срок выполнения
1	Подбор основы адгезионных композиций	Разработаны рецептуры адгезивов	Выполнено	10.02.2020-28.02.2020
2	Приготовление растворов и образцов. Проведение испытаний	Исследовано влияние структуры на адгезионные свойства	Выполнено	2.03.2020-20.03.2020
3	Исследование технологических, адгезионных и эксплуатационных характеристик	Определены характеристики адгезионных композиций	Выполнено	23.03.2020-10.04.2020
4	Изучение методов ДСК	Изучен метод ДСК, определена модель для расчетов	Выполнено	13.04.2020-30.04.2020
5	Расчет параметров и проведение анализа ДСК-термограмм	Проведен анализ структур термоэластопластов	Выполнено	4.05.2020-25.05.2020

4. Перечень разрабатываемых документов и графических материалов:

1. Выпускная квалификационная работа магистра (магистерская диссертация);
2. Презентация к защите.

5. Руководитель выпускной квалификационной работы магистра:

Функциональные обязанности	Должность в Университете	Фамилия Имя Отчество	Подпись
Руководитель ВКР	к.т.н., доцент	Котова Светлана Владимировна	

Задание выдал

Руководитель ВКР _____

Подпись

«10» февраля 2020 г.

Задание принял к исполнению

Обучающийся: _____

Подпись

«10» февраля 2020 г.

Аннотация

Диссертация представлена на 75 страницах, содержит 22 рисунка, 24 таблицы, 29 литературных источника.

Ключевые слова: термоэластопласт, клей, липкий слой, прочность связи, адгезия, канифоль, нефтеполимерная смола, мебельный клей, дифференциально-сканирующая калориметрия, термогравиметрический анализ.

В ходе работы были исследованы свойства представленных образцов термоэластопластов включая физикомеханические характеристики, адгезионные характеристики и определение структуры. В результате работы были выявлены зависимости от структуры термоэластопластов. Определены области применения термоэластопластов в зависимости от их структуры.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	6
1. Литературный обзор	7
1.1. Структура, свойства и области применения СТЭП.....	7
1.2. СТЭП как основа адгезионных композиций	15
1.3. Рецептуростроение клеев из СТЭП.....	19
2. Объекты и методы исследования	27
2.1. Объекты исследования	27
2.1.1. Термоэластопласты.....	27
2.1.2. Компоненты клеевых композиций.....	28
2.2. Методы исследования.....	29
2.2.1. Термогравиметрический анализ и дифференциально- сканирующая калориметрия	29
2.2.2. Получение клеевых композиций	30
2.2.3. Определение условной вязкости	30
2.2.4. Определение липкости.	31
2.2.5. Определение первоначальной прочности.....	32
2.2.6. Определение прочности связи	33
2.2.7. Определение летучести растворителя	34
2.2.8. Горючесть клея и клеевой пленки.....	34
2.2.9. Теплостойкость клеевого соединения и липкого слоя.....	35
2.2.10. Морозостойкость клеевого соединения и липкого слоя.....	35
2.2.11. Определение ползучести	35
2.2.12. Статистическая обработка результатов испытаний	36
3. Экспериментальная часть.....	39
3.1. Анализ показателей исследуемых ТЭП.....	39

3.2. Исследование особенности структуры СТЭП с помощью физико-химических методов анализа	39
3.2.1. Термогравиметрический анализ	39
3.2.2. Дифференциально-сканирующая калориметрия	41
3.3. Исследование свойств мебельных клеев	49
3.3.1. Исследование технологических свойств мебельных клеев	49
3.3.2. Исследование адгезионных свойств мебельных клеев.	52
3.3.3. Исследование эксплуатационных свойств мебельных клеев.	54
3.4. Исследование свойств липкого слоя.	56
3.4.1. Исследование технологических свойств липкого слоя.....	56
3.5. Исследование эксплуатационных свойств липкого слоя.....	59
3.5.1. Статистическая обработка данных.....	62
3.6. Исследование клеевых композиций для липкого слоя ортопедических стелек	64
4. Заключение	68
Выводы.....	70
Список использованной литературы	72

Введение

Наблюдающаяся в мире с конца прошлого столетия тенденция уменьшения промышленного выпуска новых адгезионно-активных эластомеров и ассортимента олигомерных и низкомолекулярных добавок для эластомерных клеев, особенно в России, диктует необходимость использования принципиально нового подхода к их созданию путем модификации полимерной основы, усовершенствования рецептуры и технологии изготовления клеевых композиций с учетом все возрастающих к ним требований. Решение проблемы создания новых композиционных клеящих материалов лежит в данное время в России в плоскости изыскания их внутренних резервов, которые еще далеко не исчерпаны.

Открытие термоэластопластов ознаменовало новую эпоху в развитии промышленности эластомеров - именно тогда между словами «резина» и «эластомер» исчез знак равенства, и термоэластопласты уверенно теснят резины в большом спектре применений, в том числе и в области адгезионных материалов. Поскольку термин термоэластопласты охватывает широкий круг эластомерных материалов, в работе рассматривается конкретный их сегмент – бутадиен-стирольные термоэластопласты. Именно они представляют несомненный интерес для разработчиков клеев, герметиков, мастик и липких лент. Сколь они перспективны для данной цели, столь остается белых пятен в определении закономерностей, связывающих структуру полимера и эксплуатационные свойства изделий из них. Проблемой является также отсутствие на отечественном рынке широкого спектра клеевых типов бутадиен-стирольных термоэластопластов, в то время как за рубежом выпускаются десятки марок, предназначенных для адгезивов, причем, ассортимент их из года в год расширяется.

1. Литературный обзор

1.1. Структура, свойства и области применения СТЭП

Термоэластопласты (СТЭП), или термопластичные эластомеры (ТПЭ) – это полимерные материалы, сочетающие свойства сшитых каучуков (т.е. резин) в условиях эксплуатации со свойствами термопластов при температуре переработки [1-3].

Основным преимуществом применения СТЭП является возможность переработки композиций на их основе по технологии пластмасс, характеризующейся отсутствием стадии вулканизации. При этом прочностные свойства СТЭП находятся на уровне лучших образцов резин.

Первыми были получены бутадиен – стирольные блок–сополимеры, но вначале применение в промышленности получили уретановые термоэластопласты. Однако они использовались, в основном, для получения волокон, и только с 1965 года их стали применять вместо других эластомеров [4].

Примерно в то же время появились трёхблочные сополимеры стирола с бутадиеном или изопреном [4]. Наиболее широко термоэластопласты стали использоваться с 1971 года, появились новые типы СТЭП на основе простых и сложных полиэфигов, этилена и пропилена и др. Ассортимент термоэластопластов, выпускаемых на сегодняшний день в промышленности, велик (Рисунок 1). Среди них диенвинилароматические занимают ведущее место.

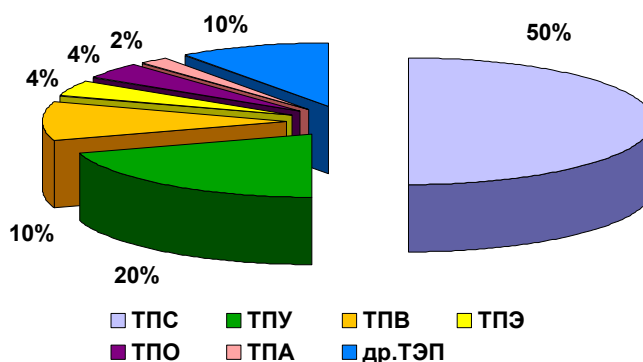


Рисунок 1. - Доля различных СТЭП на мировом рынке (ТПС – термопластичные диенстирольные эластомеры; ТПУ – термопластичные уретановые эластомеры; ТПВ – термопластичные вулканизаты; ТПЭ – термопластичные полиэфирные эластомеры; ТПО – термопластичные полиолефиновые эластомеры; ТПА – термопластичные полиамидные эластомеры).

К диен-стирольным СТЭП относятся различные блок-сополимеры стирола или α -метилстирола с бутадиеном, изопреном или олефинами, в том числе гидрированные. На рынке стирольные триблок-сополимеры представлены тремя видами: стирол-бутадиен-стирольный триблоксополимер - СТЭП (SBS), стирол-изопрен-стирольный триблоксополимер СИС (SIS) и стирол-этилен-бутилен-стирольный триблоксополимер СЭБС (SEBS) следующего химического строения, соответственно:

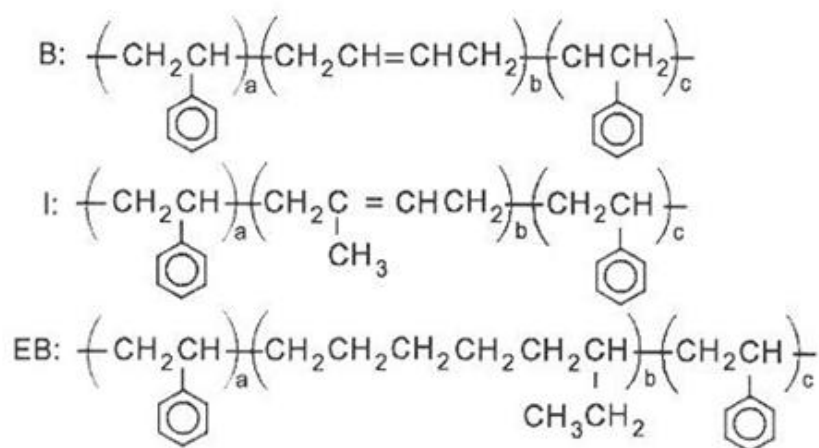


Рисунок 2. - Строение стирольных триблок-сополимеров

Наиболее крупнотоннажными из перечисленных стирольных СТЭП являются сополимеры СТЭП. Они применяются, главным образом, в производстве обувных подошвенных материалов, адгезивов, антикоррозионных покрытий и гидроизоляционных мастик и для модификации пластиков и битумов. В России огромный уклон наблюдается в сторону применения этих полимеров в кровельных и дорожных битумных материалах (Таблица 1).

Таблица 1 - Структура потребления винилароматических СТЭП по сегментам рынка.

В % от объема потребления	Евросоюз	Россия	Китай
Кровельные битумы	31	71	5
Дорожные битумы	17	14	16
Производство обуви	24	6	36
Модификация пластмасс и резин	7	1	16
Клеи, герметики и покрытия	13	3	15
Прочее	8	5	5

Использование СТЭП в резиновой и других отраслях промышленности позволяет разрабатывать новые высокопроизводительные процессы за счёт полной автоматизации производства, ликвидации отходов и вторичного использования сырья, что обеспечивает снижение стоимости готовой продукции. Адгезионное направление в применении СТЭП набирает все большую популярность в связи с рядом преимуществ, которыми обладают эти эластомерные материалы.

Адгезионные композиции являются одной из важнейших областей применения диенстирольных термоэластопластов (Таблица 1). Востребованность и выгодность использования СТЭП в адгезивах выражается в наличии на мировом рынке большого количества специальных адгезионных марок данных полимеров. Рекомендации производителей по применению конкретной марки СТЭП могут касаться как исключительно клеев и герметиков, так и других областей, таких как компаундирование, экструзия, модификация пластиков и пр. В свою очередь, некоторые марки позиционируются как основа для определенных видов клея (растворные, расплавы, для самоклеящихся материалов): учитывается технология изготовления клея, выпускная форма клея, его основные эксплуатационные

характеристики. Требуемые свойства адгезива могут быть совершенно различными и часто противоречат друг другу, так как области их применения обширны и постоянно расширяются. Относительная простота технологии изготовления клеев из СТЭП привлекает производителей и приводит к постепенному вытеснению вулканизирующихся резиновых клеев из промышленности адгезивов. Высокий спрос на специальные марки СТЭП делает выгодным для предприятий разработку еще более узкоспециальных типов термоэластопластов.

Блок-сополимер представляю собой особый класс полимеров, главные цепи макромолекул которых состоят из двух или более участков – блоков, каждый из которых в свою очередь построен чередующихся мономерных звеньев. Обычно макромолекулы построены из блоков различной природы, так что она имеет дифильный характер. Такое строение (в отличие от статистических сополимеров, для которых характерно беспорядочное чередование звеньев) приводит не к усреднению свойств гомополимеров, образующих сополимер, а к сочетанию (например, к возникновению двух температур стеклования), а также к суммированию разнородных свойств. Изменяя в широких пределах молекулярные массы блоков и их соотношение, а, следовательно, и определяемую этими параметрами структуру блок-сополимеров, можно получать полимеры с заданными свойствами [5].

Основным достижением в понимании термодинамики блок-сополимеров в начале 70-х годов стало признание Лири и Уильямсом (Leary and Williams 1970, 1973) того, что модель трехблочного термоэластопласта должна включать в себя наряду с фазами двух компонентов, третью (смешанную) область, которую они назвали «интерфазой». Эта область имеет значительные размеры и оказывает сильное влияние на свойства СТЭПов [6]. Схематически это представляют [7]:

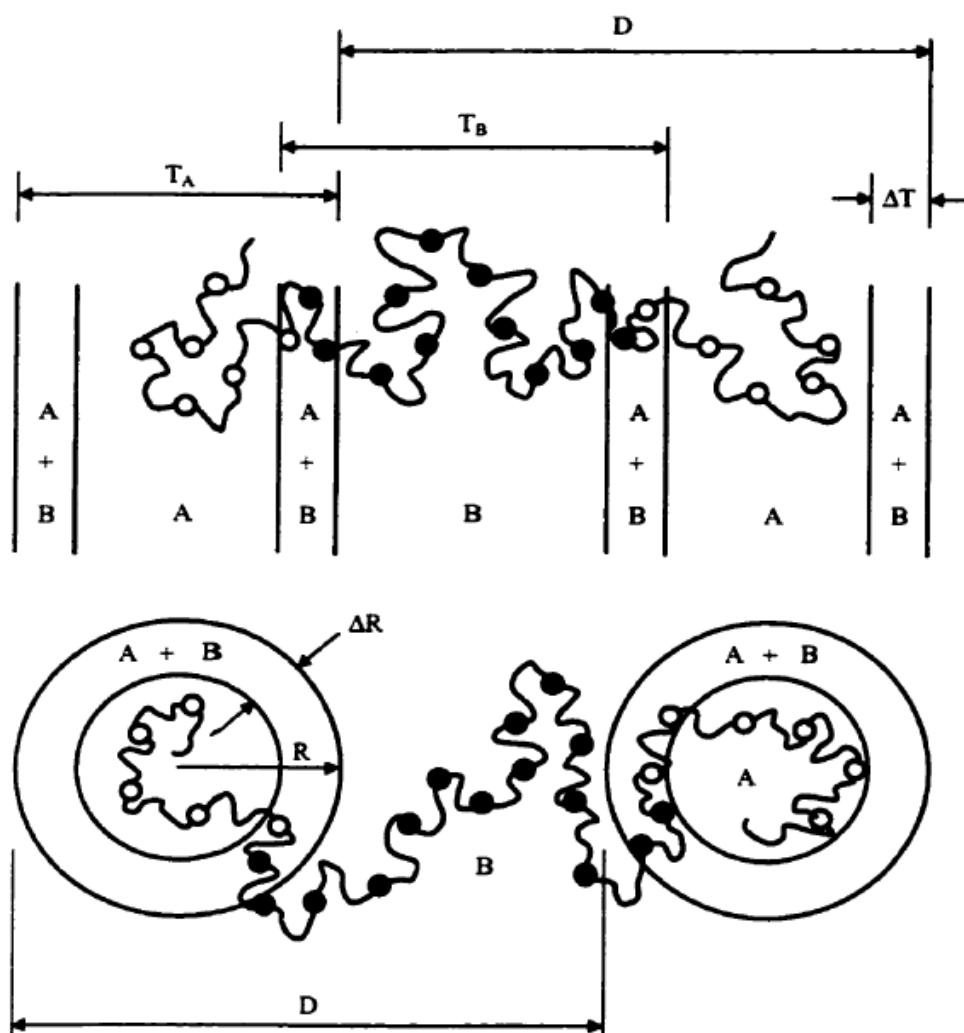


Рисунок 3. Модель микрофазного разделения по фазам микроструктуры для пластинчатых доменов (вверху) и нормальных сферических или цилиндрических доменов (внизу), демонстрирующая профиль состава, предполагающий ступенчатое изменение второго компонента А до 50% в интерфазе. ΔT (или ΔR для цилиндрической и сферической морфологии) - межфазная толщина, D – расстояние, включающее блок А и В; А – блок полистирола, В – блок полибутадиена.

Опубликованные исследования механические и других физических свойств блок-сополимеров, относящихся к двух- и трехблочным сополимерам, основаны на их рассмотрении как систем с разделением фаз, где две фазы (например, полистирол и полибутадиен) сохраняют многие свойства, соответствующие гомополимерам. Механические и физические свойства блок-сополимеров определяются свойствами непрерывной фазы. Микрофазные области полистирола, которые при любом расположении

блоков можно рассматривать как частицы полимерного наполнителя, диспергированного в непрерывной матрице эластомера, способствуют возрастанию прочности последнего. Однако только в блок-сополимерах полистирол – эластомер – полистирол полистирольные домены являются одновременно и узлам пространственно сетки, между которыми деформируются эластомерные блоки, образующие матрицу. Поэтому у таких полимеров значительно выше прочность и меньше хрупкость, чем для полимеров типа эластомер–полистирол–эластомер при одинаковом составе [8]. Это дает возможность получать невулканизированный каучук достаточно высокой прочности, механические свойства и температурная область работоспособности которых определяются полнотой микрорасслоения, совершенством микрофазной структуры блок-сополимера и температурами стеклования соответствующий гомополимеров. Выше определенного содержания полистирола происходит обращение фаз, что приводит к переходу от термоэластопластов к термопластам, сопровождающемуся резким возрастанием прочности и потере высокоэластичности [5].

Наиболее характерным свойством блок-сополимеров, вытекающим из их разделения на отдельные микрофазы, является наличие двух температур стеклования, отражающих индивидуальные свойств каждого из блоков. Как показано в работах [7-11] трехблочные сополимеры СТЭП имеют два релаксационных перехода, в области температуры стеклования ($T_{ст}$), которые характерны для соответствующего гомополимера (полистирола $\sim 100^\circ\text{C}$ и полибутадиен $\sim -90^\circ\text{C}$), тогда как сополимеры бутадиен-стирольного каучука имеют одну температуру стеклования ($\sim -30^\circ\text{C}$).

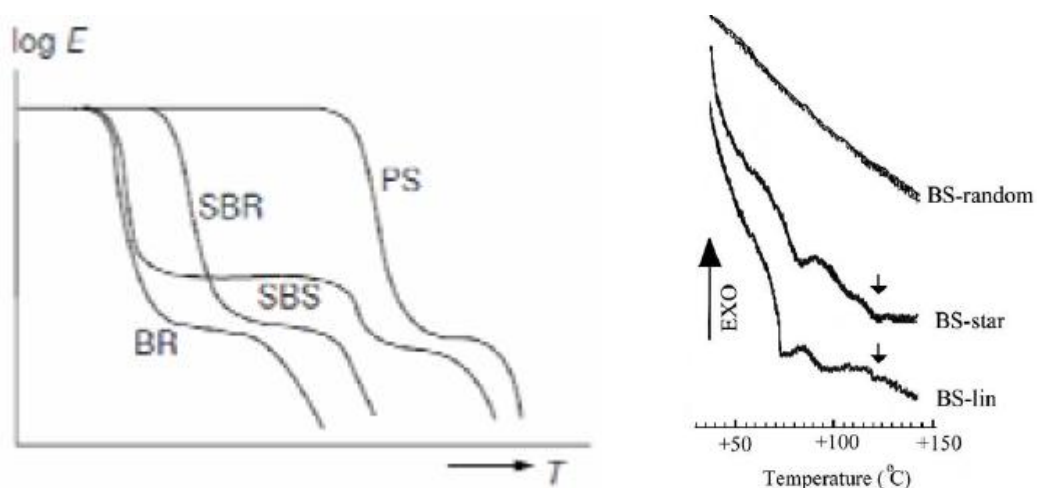


Рисунок 4. Переходы из стеклообразного состояния в высокоэластическое для систем сополимеров стирола и бутадиена [5,7,8].

Существуют блок-сополимеры, в которых температур стеклования достаточно точно воспроизводят температуры стеклования каждого из компонентов. В работе отмечено [5], что величина температуры стеклования полибутадиена не зависит от состава и расположения блоков, в то же время величины второго пика потерь, начиная с определенной доли полистирола, зависят от состава блок-сополимера.

В большинстве случаев, вследствие взаимного проникновения макромолекул на границе раздела микрофаз, температуры стеклования в блок-сополимерах несколько смещены: температура стеклования низкотемпературного блока выше, а высокотемпературного блока ниже, чем у чистых компонентов, причем это смещение зависит от состава блок-сополимера. Если температура стеклования низкотемпературного, обычно высокоэластичного блока, который в ряде случаев является непрерывной матрицей, изменяется обычно всего на несколько градусов, то температура стеклования высокотемпературного жесткого блока при условии одинаковой ММ в блоках и гомополимерах часто резко (на многие десятки градусов) уменьшается с увеличением концентрации второго компонента в СТЭПе.

Часто в блок-сополимере наблюдается только одна температура стеклования, которая существенно уменьшается с возрастанием содержания низкотемпературного блока. Обычно это происходит в тех блок-

сополимерах, в которых вследствие малой подвижности обоих блоков (при температуре ниже температур стеклования обоих гомополимеров) не происходит микрорасслоение, и система оказывается однофазной.

В тех случаях, когда в расслаивающихся системах взаимопроникновение макромолекул блоков достаточно велико, возникает, также как и в смесях полимеров, третья, промежуточная фаза, о чем свидетельствует появление промежуточного максимума на температурной зависимости тангенса угла потерь. На существование промежуточной фазы в большинстве блок-сополимерах указывает все большее количество данных; по различным оценкам ее толщина составляет 13–15 Å, а отношение разности радиусов сферы, окружающей домен, и самого домена, т. е. толщин промежуточного слоя, к радиусу домена составляет 0,1–0,2.

Наличие промежуточной фазы проявляется и в релаксационных явлениях в блок-сополимерах. В работах [12, 13] экспериментальные зависимости релаксации напряжения хорошо описываются с точки зрения наложения нескольких релаксационных механизмов – как свойственных гомополимерам, так и дополнительных. Один из последних связан с совместным движением эластического и пластического сегментов на границах микрофазных областей. Сегменты мягкого компонента в этой промежуточной области становятся менее, а сегменты жесткого компонента – более подвижными, молекулярная упорядоченность сегментов такая же, как в статистически сополимерах. Другой дополнительный релаксационный механизм связан с течением всего блок-сополимера после плавления доменов. Константы эти релаксационных механизмов зависят от соотношения компонентов в блок-сополимере. Микрогетерогенность и наличие нескольких релаксационных механизмов приводят к множественным переходам в блок-сополимерах и к неприменимости к ним принципа температурно-временно суперпозиции. На примере термоэластопластов – трехблочного сополимера стирола и бутадиена –

показано, что ниже определенной температуры, когда микрообласти полистирола играют роль инертного наполнителя в эластомере, как релаксация, так и ползучесть подчиняются формуле приведения с константами, близким к константа полибутадиена; выше температур стеклования полистирола также действует формула приведения, но с константами, близким к константа полистирола; между этим температурам температурная зависимость времен релаксации и соответственно фактора приведения имеет совершенно иной характер, что указывает на возникновение нового релаксационного механизма. Ползучесть в блок-сополимера проявляется в тем большей степени, чем меньше упорядоченность микрообластей в них.

В соответствие с теоретическими предпосылками был проведен анализ ДСК-термограмм на предмет установления количества релаксационных переходов, температурного диапазона, отвечающего $T_{ст}$ отдельных фазы зависимости от марки СТЭПов и способа подготовки образцов.

1.2. СТЭП как основа адгезионных композиций

Применение бутадиен-стирольных термоэластопластов (СТЭП) как основы адгезивов имеет ряд преимуществ перед другими эластомерными основами. Главными из них являются высокие прочностные и эластические свойства без вулканизации и технологичность при переработке. Тем не менее, у них есть один важный недостаток. Будучи неполярными соединениями - полимерными углеводородами, сами по себе они не проявляют высоких адгезионных свойств и требуют введения в композицию как минимум агентов липкости. Несмотря на то, что рецептуростроение клеев и покрытий из СТЭП проще, чем у многих каучуковых клеев, непохожесть СТЭП на традиционные эластомерные основы вызывает трудности у производителей адгезионных материалов. Проблема решается обязательным использованием смол как агентов липкости, а также

промоторов адгезии. Эти ингредиенты уже позволили СТЭП выйти на рынок клеевых полимеров и потеснить полихлоропрен. В липких клеях стирол-бутадиен-стирольные (СТЭП) и стирол-изопрен-стирольные (СИС) полностью вытеснили и полихлоропрен, и натуральный каучук.

СТЭП как эластомерная основа клеев и других адгезионных композиций должен обладать определенным комплексом свойств. Анализ рыночного ассортимента и научно-технической литературы по применению СТЭП в адгезионных композициях, можно подытожить в виде следующих позиций, отражающих то, каким именно должен быть термоэластопласт для клеев:

1). Тип СТЭП. Для растворных клеев предпочтительнее СТЭП, для клеев-расплавов - СИС или СТЭП либо с повышенным содержанием двухблочного сополимера, либо с повышенным содержанием стирола.

2). Структура макромолекулы. Линейные СТЭП имеют преимущество перед радиальными в адгезионных свойствах. Радиальные СТЭП подходят для высоконаполненных композиций и отлично работают в сочетании с линейными.

3). Содержание связанного стирола. Если нет специальных требований, предпочтительнее СТЭП с $30\pm 5\%$ и СИС с $20\pm 5\%$ масс. стирола. Для жестких клеев-расплавов - СТЭП с $40\pm 5\%$ стирола.

4). Содержание двухблочного сополимера. Как можно меньше, за исключением полимерных основ клеев с постоянной липкостью, а для СТЭП - некоторых клеев-расплавов.

5). Показатель текучести расплава $\sim 1\div 15$ г/10 мин (190°C , 5 кГ).

6). Вязкость 25%-раствора в толуоле при 25°C - выбор по способу нанесения изготавливаемого адгезива, обычно в интервале $300\div 2000$ сПз.

7). Твердость. Для СТЭП оптимально ~ 70 ед. Шора А, для СИС - ~ 50 ед. Другие значения твердости эластомерной основы - для специальных адгезивов (мягкие для изделий гигиены, жесткие эластичные покрытия и др.)

8). Условная прочность при растяжении. Для клеев с постоянной липкостью - не менее 2 МПа, для остальных адгезивов - 20÷30 МПа и выше, для увеличения деформационной составляющей работы разрушения адгезионного соединения.

9). Относительное удлинение при разрыве. В большинстве случаев - чем больше, тем лучше, так как удлинение клеевой пленки без разрушения способствует рассеиванию энергии и, тем самым, увеличению прочности связи за счет деформационной составляющей.

10). Прочность связи между слоями при расслаивании. Полоски армированной резины из каучуков общего назначения или хлопчатобумажной ткани склеивают раствором СТЭП в толуоле (для оценки и сравнения адгезионных свойств) или в другом растворителе, держат склейки не менее часа и определяют прочность связи при расслаивании. Значение для адгезионных марок СТЭП составляет до 3,5-4 кН/м при склеивании стандартной резины из эмульсионного бутадиен-стирольного каучука.

Прочие характеристики эластомерной основы являются вспомогательными, их выбирают исходя из требуемых свойств адгезивная (тепло- и морозостойкость, погодостойкость, динамические характеристики, оптические свойства и т.д.)

Применение СТЭП как основы адгезивов имеет ряд преимуществ перед другими эластомерными основами. Главными из них являются высокие прочностные и эластические свойства без вулканизации и технологичность при переработке. На основе СТЭП 10%-ый раствор в толуоле можно приготовить примерно в 5 раз быстрее, чем на основе бутадиен-стирольного каучука, в 10 раз быстрее, чем на основе натурального каучука и в 20 раз быстрее, чем на основе полихлоропрена.

Тем не менее, у них есть один важный недостаток. Будучи неполярными соединениями - полимерными углеводородами, СТЭП сами по

себе не проявляют высоких адгезионных свойств и требуют введения в композицию как минимум агентов липкости. Несмотря на то, что рецептуростроение клеев и покрытий из СТЭП проще, чем у многих каучуковых клеев, непохожесть СТЭП на традиционные эластомерные основы вызывает трудности у производителей адгезионных материалов. С другой стороны, потребители клеев сталкиваются с адгезивом, который не похож на привычные им эластомерные клеи, по-другому наносится и т.д.

В связи с распадом СССР новая Россия осталась без хлоропреновых каучуков, которые в советское время синтезировали в Армянской ССР. Поэтому в 90-х годах XX века остро встал вопрос замены полихлоропрена, который использовался в качестве основы большинства клеев. Преимущества полихлоропрена как основы клеев заключается в его адгезионной активности даже без добавления агентов липкости, быстрой (полупериод ~30 мин) кристаллизации при комнатной температуре (что обеспечивает высокую первоначальную схватываемость) и хороших прочностных свойств клеевой пленки при добавлении в состав композиции вулканизирующих агентов.

Благодаря этим характеристикам сегодня полихлоропреновые клеи не сдают позиций на рынке, несмотря на высокую стоимость этого каучука. Однако проблема его замены не исчезла, и не только для нашей страны, но даже для тех стран, где его производят. Хлоропреновые каучуки получают на производстве, вредном для персонала и окружающей среды. Они нестабильны при хранении и могут медленно сшиваться, после чего использовать такие каучуки уже нельзя. Клеи из полихлоропрена содержат дорогостоящие компоненты, в том числе специальные фенолоформальдегидные смолы. Их достаточно сложно изготовить, нужен строгий режим растворения и добавления некоторых ингредиентов, растворение занимает много времени, особенно сейчас, когда использовать толуол (лучший растворитель для полихлоропрена) в клеях запрещено.

Наконец, клеи могут быть только растворными, а сам клей и клеевая пленка непрозрачны.

Замена полихлоропрена на СТЭП осложняется неполярностью, низкой адгезионной активностью термоэластопластов, поскольку они опережают полихлоропрен практически по всем другим позициям. Проблема решается обязательным использованием смол как агентов липкости, а также промоторов адгезии. Эти ингредиенты уже позволили СТЭП выйти на рынок клеевых полимеров и потеснить полихлоропрен. В липких клеях СТЭП и СИС полностью вытеснили и полихлоропрен, и натуральный каучук.

СЭБС не слишком подходит в качестве полимерной основы клеящим материалам, поскольку после гидрирования СТЭП подвижные полибутадиеновые цепи превращаются в склонные к микрокристаллизации и гораздо менее полярные из-за отсутствия или низкого содержания двойных связей этилен-бутиленовые цепи. Адгезивы на основе СЭБС могут быть востребованы по причине своей стойкости к различным видам старения, особенно атмосферного и озонного, поэтому для них многие компании выпускают специальные агенты липкости, так как почти все совместимые с эластомерными фазами СТЭП и СИС смолы плохо растворимы в СЭБС и сильно снижают прочностные свойства клеевой пленки.

1.3. Рецептуростроение клеев из СТЭП

В качестве компонентов, повышающих липкость и адгезионные свойства клеев из СТЭП, используют природные и синтетические смолы: терпеновые, фенольные, каменноугольные и особенно широко - различные канифоли, их модифицированные разновидности и нефтеполимерные смолы. Помимо повышения липкости клеев, смолы снижают их вязкость и регулируют технологические свойства (характер нанесения, время высыхания и др.)

Канифоли - смеси смоляных кислот $C_{19}H_{29}COOH$, содержащиеся в смоле хвойных деревьев. Сорты канифоли различаются прежде всего способом ее выделения: живичная канифоль (перегонка жидкой сосновой смолы - живицы - с водяным паром), экстракционная (экстракция смоляных кислот бензином из опилок хвойной древесины), талловая (кубовый остаток перегонки таллового масла, отхода целлюлозно-бумажного производства). Живичная сосновая канифоль состоит из смеси ~70% масс. абиетиновой кислоты и других смоляных кислот, (декстро-, лево-, изопимаровой, палустровой и др.). Экстракционная и талловая канифоли содержат меньше абиетиновой кислоты, больше нейтральных терпеновых углеводов и жирные кислоты. Обычно канифоли прозрачны и в желто-оранжевый цвет. Талловая канифоль содержит примеси продуктов окисления лигнина древесины и окрашена в темный цвет.

Канифоли совместимы с полидиеновой матрицей СТЭП и являются отличными повысителями липкости за счет карбоксильных групп. При этом они способствуют снижению прочностных свойств клеевой пленки, поэтому их, как правило, используют в комбинации с другими видами смол. Талловая канифоль не всегда пригодна как агент липкости, поскольку иногда растворяется с образованием осадка.

Часто как в паре с канифолью, так и сами по себе, используются продукты ее модификации - сложные эфиры канифоли и многоатомных спиртов, чаще всего глицерина и пентаэритрита. Эфиры канифоли придают клеевой пленке несколько меньшую липкость, чем обычная канифоль, но меньше влияют на прочность, так как лучше совмещаются с полидиеновой фазой СТЭП [14]. Введенные в большом количестве (>50 м.ч.), канифоль и ее эфиры могут вызывать окрашивание клеевой пленки после высыхания (остывания).

Сегодня на рынке присутствует большое количество нефтеполимерных смол (НПС), многие из которых синтезируют специально для применения в

СТЭП. Нефтеполимерные смолы совместимы с полидиеновой фазой, снижают твердость клеевой пленки и повышают липкость. Эти смолы более прочные и лучше совмещаются с СТЭП по сравнению с канифолями, поэтому их можно добавлять в больших количествах. Однако при слишком высоких дозировках клеевая пленка становится жесткой.

Нефтеполимерные смолы для СТЭП можно разделить на четыре типа:

1). Бесцветные алифатические смолы, получаемые полимеризацией легких продуктов пиролиза нефтепродуктов - пипериленовые и циклопентадиеновые, предназначены прежде всего для повышения липкости СЭБС. Отлично распределяются в эластомерной фазе СЭБС.

2). Желтоватые ароматические смолы, получаемые полимеризацией фракций смолы пиролиза, содержащих стирол. В зависимости от содержания ароматических углеводородов в сырье, данные смолы образуют обширную группу продуктов, различающихся по совместимости с фазами СТЭП, температуре размягчения и другим показателям. Используются в СТЭП и СИС. Высокоплавкие смолы увеличивают теплостойкость клеев.

3). Оранжевые ароматические смолы - продукты термической полимеризации дициклопентадиеновой фракции смолы пиролиза. Хорошо совмещаются с СТЭП, но ярко окрашены и часто имеют неприятный запах.

4). Бесцветные нафтенческие смолы - чаще всего получают гидрированием ароматических нефтеполимерных смол. Это компоненты клеев из СТЭП, СИС и СЭБС, совмещающиеся с полидиеновой (этиленбутиленовой) фазой СТЭП, прозрачные и не желтеющие при хранении.

Свойствами, похожими по отношению к СТЭП на нефтеполимерные, обладают терпеновые смолы, получающиеся полимеризацией терпенов скипидара или смоляных кислот канифоли. Их преимуществами являются: по сравнению с НПС - возобновляемость сырья, по сравнению с канифолями - лучшая совместимость с СТЭП и большая стабильность продукции.

Недостаток - на одно и то же значение липкости двух клеев из СТЭП с одинаковым содержанием НПС в одном и терпеновых смол во втором, вязкость клея с терпеновыми смолами будет выше.

Кумарон-инденовые и стирол-инденовые смолы, получающиеся полимеризацией соответствующих фракций каменноугольной смолы, совмещаются с полистирольной фазой СТЭП [15]. Они не обладают клеящей способностью, но повышают прочность, твердость, теплостойкость клеевой плёнки. Большое содержание этих добавок может сильно повысить жёсткость и снизить клейкость плёнки.

Введение в СТЭП полистиролов с невысокой молекулярной массой является альтернативой использованию высокостирольных марок, но для совмещения полистирола и СТЭП в растворе необходимы растворители, в большинстве своем не используемые в клеевой промышленности.

На практике в рецептурах клеев в большинстве случаев используется комбинация смол, которые совмещаются с разными фазами СТЭП, с целью одновременного улучшения липкости и прочности клеевой пленки.

Наполнители для СТЭП используются в основном для снижения содержания полимера в материале. Активные наполнители каучуков повышают вязкость расплавов и растворов СТЭП, снижают физико-механические и адгезионные свойства клеевых пленок. Небольшие количества аэросила и белой сажи с большой удельной поверхностью используются в растворных клеях для придания им тиксотропных свойств.

Типичные наполнители-разбавители СТЭП - мел, каолин, тальк, неактивный технический углерод (П-803, Т-900, N-990), малоактивные белые сажи [14, 15]. При наполнении прочностные свойства СТЭП снижаются, уменьшается ПТР. Обычно одновременно вводят наполнитель и пластификатор при строго определённом соотношении.

Для клеевых составов из СТЭП наполнители применяются в тех случаях, когда из-за большой площади склеивания или развитой поверхности

субстратов прочность связи (при отслаивании, при сдвиге) может быть не слишком высокой. Наполнители вводят и в растворные клеи, и в клеи-расплавы, причем в последние ввести наполнитель легче за счет перемешивания высоковязкого расплава в мешалке или экструдере.

Растворители для клеев из СТЭП должны удовлетворять главному требованию - способности растворять обе фазы СТЭП, хотя бы с образованием коллоидного раствора. Для приготовления растворных клеев из СТЭП чаще всего применяют смеси органических растворителей, в которых один из растворителей термодинамически совместим с полистирольными, а второй - с полибутадиеновыми блоками. Соотношение растворителей зависит от содержания связанного стирола, т.е. отношения полистирол/полибутадиен, и от параметра растворимости смеси. Также соотношение в паре растворителей варьируют для получения желаемой вязкости без изменения сухого остатка клея. Чаще всего встречаются такие сочетания, как бензин(нефрас)/ацетон, бензин/метилацетат, бензин/этилацетат. Бензины выбирают исходя из их летучести, наиболее распространенный для клеев из СТЭП - нефрас С2 80/120. Для увеличения открытого времени можно добавлять бутилацетат или циклогексанон.

Лучшие индивидуальные растворители для СТЭП - бензол и толуол - запрещены для использования. Низшие хлорированные углеводороды также поодиночке растворяют СТЭП - метиленхлорид, хлороформ, тетрахлорметан, дихлорэтан. Клеи на основе хлорированных углеводородов негорючи (малогорючи в случае дихлорэтана). Практически как растворитель СТЭП распространен метиленхлорид.

В работах кафедры ХИТПЭ им. Ф.Ф. Кошелева было установлено, что растворитель - полноправный ингредиент клеевого состава, влияющий не только на технологические, но и на эксплуатационные свойства эластомерного клея, что особенно отчетливо заметно для СТЭП вследствие их двухфазной структуры [16-19].

Подробно исследована структура СТЭП, наполненных различными пластификаторами [19] и показана тесная зависимость свойств со структурой. Влияние масел различной природы свойства СТЭП изучено в [20]. При введении в СТЭП алифатических нефтяных пластификаторов (вазелинового, индустриальных, трансформаторных масел), распределяющихся в полибутADIеновой фазе, происходит уменьшение модуля упругости, прочности, снижению температуры текучести и вязкости расплава (ПТР растёт), улучшению эластических свойств. Малые дозировки вазелинового масла (3÷5 масс.ч.) повышают прочность при растяжении при одновременном улучшении технологических свойств у СТЭП с высокой молекулярной массой, тогда как при этой же дозировке вазелинового масла в СТЭП с меньшей молекулярной массой наблюдается уменьшение прочности [14]. При введении в СТЭП масел, совмещающихся с полистирольной фазой, резко снижается температура текучести и прочность, т.е. ароматические масла существенно уменьшают упрочняющее действие доменов полистирола [3].

Сложноэфирные пластификаторы типа эфиров фталевой, адипиновой, себациновой и других двухосновных органических кислот, а также сложные эфиры фосфорной кислоты распределяются в фазе полистирола и вызывают сильное снижение температуры стеклования полистирольных блоков. В дозировках более 1,5% (дибутилфталат) снижают прочность СТЭП в десятки раз.

Алифатические нефтяные масла-пластификаторы - практически обязательный ингредиент клеев-расплавов из СТЭП, снижающий вязкость и ПТР до приемлемых значений при температуре переработки.

Для улучшения адгезионных свойств СТЭП в клеевые композиции на их основе помимо агентов липкости добавляют промоторы адгезии. Это соединения, вводимые в состав в небольших количествах (до 5% масс.), которые способны образовывать химические связи (ковалентные, ионные,

донорно-акцепторные) между полимером-основой и поверхностью субстрата.

На кафедрах ХиТПЭ и ХиТРРЭ (Химии и технологии редких и рассеянных элементов) МИТХТ были разработаны промоторы адгезии на основе хелатных комплексов азотсодержащих алкилфенолоформальдегидных смол и ионов двухвалентных металлов (Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}) [21, 22]. Наибольший эффект производит добавление хелата меди, который увеличивает прочность связи и теплостойкость клеевых соединений на основе СТЭП, полихлоропрена и бутадиен-нитрильного каучука.

Также на кафедре как промотор адгезии СТЭП был изучен хиноловый эфир ЭХ-1. Показано, что введение 4 масс.ч. ЭХ-1 приводит к увеличению прочностных характеристик и прочности связи с тканью и резиной для клеев на основе радиального СТЭП [23, 24]. Промоторы адгезии в эластомерных клеях изучают и в Волгоградском ГТУ [25].

В мебельные, строительные и другие промышленные клеи из СТЭП часто добавляют пигменты и красители. Пигменты нерастворимы в полимерной матрице и, по существу, являются наполнителями полимерной композиции, поэтому их используют для наполненных клеев. В наполненных мелом (тальком, каолином) клеях из СТЭП целесообразно использовать неорганические пигменты. Черный цвет композиций часто встречается у строительных клеев, достигается он за счет введения 1% масс. П-803 или другого неактивного технического углерода. Белый цвет клею придают добавлением 10-15 масс.ч. титановых белил.

Однако большинство клеев из СТЭП прозрачны - это их преимущество перед многими резиновыми клеями. Для окрашивания не содержащих наполнитель клеев используются растворимые в полимере органические красители, чаще оранжевые и красные, чтобы покрыть желтый цвет смол. Для придания других цветов необходимо использовать бесцветные НПС.

В клеях с постоянной липкостью был использован полиизобутилен. По сравнению с другими классами исходных эластомеров, применяемых в клеях такого типа, эти полимеры занимают незначительную часть в выпускаемых промышленностью клеях. Однако для поливинилэфиров характерно свойство «клейкость в сухом состоянии», которое не позволяет применять технологию нанесения с помощью простого прижатия – «способ прижима большим пальцем», которая свойственна липким клеям. Поливинилэфиры обычно не модифицируют добавками, повышающими липкость, а применяют в виде смесей с высоко- или низкомолекулярными полимерами. Полибутадиен может быть использован в рецептуре таких клеев. Обладая низкой температурой стеклования и удовлетворительными электрическими свойствами, этот материал нашел применение в качестве электроизоляционных лент. Полиизобутилены являются уникальными полимерами, благодаря их маслостойкости и низкой влагопроницаемости. Благодаря насыщенному характеру их химической природы эти полимеры стойки к воздействию атмосферных условий. Однако эти полимеры трудно поддаются сшиванию и поэтому для них характерны низкие значения прочности при сдвиге. Для получения удовлетворительных эксплуатационных характеристик полиизобутилен используют в сочетании с другими полимерами, а также вводят вещества, повышающие липкость.

2. Объекты и методы исследования

Данный раздел содержит в себе данные о методах исследования, применённых в ходе работы, а также информацию о самих объектах. Основой данных послужили научная и техническая литература, а также техническая документация и межгосударственные стандарты из отечественных и зарубежных источников.

2.1. Объекты исследования

2.1.1. Термоэластопласты

В качестве объектов исследования были рассмотрены образцы СТЭП с различным содержанием стирола, и различной структурой - линейные и радиальные.

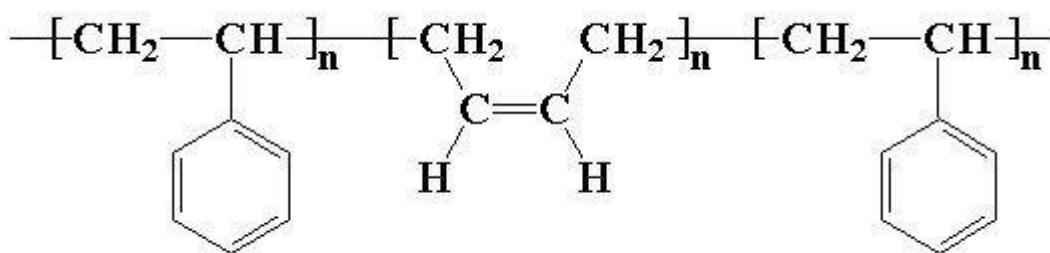


Рисунок 5. Структура бутадиен-стирольных термоэластопластов

Были изучены:

Образец №1 - Радиальный СТЭП с содержанием стирола 30% и показателем предела текучести расплава, менее 1 г/10мин.

Образец №2 - Линейный СТЭП с содержанием стирола 30% и показателем предела текучести расплава, менее 1 г/10мин.

Образец №3 - Линейный СТЭП, с содержанием стирола 29%, и средним ПТР 5 г/10мин.

Образец №4 - Линейный СТЭП с содержанием стирола 38%, и самым высоким ПТР 18 г/10мин.

Образец №5 - Линейный СТЭП с наибольшим содержанием стирола в 40% и достаточно высоким ПТР 11 г/10мин.

Были исследованы мебельные клеи, липкий слой средств гигиены, а также липкий слой для стелек, на основе данных СТЭП. Рецептуры указанных клеев приведены в экспериментальной части.

2.1.2. Компоненты клеевых композиций

Глицериновый эфир канифоли (ГЭК)

Представляет собой сложный эфир трёхатомного спирта глицерина и смоляных кислот канифоли. Получается в результате взаимодействия смоляных кислот с глицерином. Переработка сосновой живицы в канифоль и скипидар с последующей этерификацией канифоли с глицерином. Широко применяется в качестве клейкой смолы в клеевой композиции.

Канифоль сосновая

Агент липкости представляющий собой химические соединения, являются одними из широко применяемых придающих липкость агентов в чувствительных к давлению клеях. Совместима со стирольным блоком СТЭП.

Нефтеполимерные смолы Стирольная

Твердая смола термической полимеризации углеводородных фракций пиролиза нефтяного сырья. Совместим с глицериновым эфиром канифоли и с растительными маслами. Применяется в качестве мягчителя и повышает клейкость в адгезивах.

Глицериновый эфир

Прозрачная термопластичная смола, полученная при полимеризации и гидрировании циклических компонентов. Совместима с бутадиеновым блоком СТЭП.

Вазелиновое масло

Представляет собой бесцветную, прозрачную, маслянистую жидкость, без запаха и вкуса. Используется для увеличения пластичности липкого слоя и увеличения жизнеспособности клея. Находясь в составе адгезива, выполняет функцию пластификатора полимерной основы и благоприятно действует кожу в адгезивах гигиенического предназначения. Совместимо с бутадиеновым блоком СТЭП

Метиленхлорид

Выступает в качестве растворителя безопасного для применения в изделиях с высокими требованиями к пожарной безопасности. За счет наличия в составе хлора. Используется в составах для склеивания полимеров.

Для создания данной клеевой композиции был использован полиизобутилен ПИБ-118.

2.2. Методы исследования

2.2.1. Термогравиметрический анализ и дифференциально-сканирующая калориметрия

Для оценки термостойкости полимеров и материалов на их основе применяют методы, позволяющие охарактеризовать температурные зависимости различных химических превращений и физических свойств. Данные, полученные с помощью методов термогравиметрического (ТГА) и дифференциально-термического (ДСК) анализа, дают ориентировочную оценку термостойкости [26].

ТГА является одним из основных методов исследования относительно быстрых процессов термической или термоокислительной деструкции при глубоких степенях деструктивного превращения в полимерных материалах. Метод ТГА заключается в определении температуры начала деструкции, а также температур, при которых происходит потеря определенного процента массы образца.

Результатом анализа являются ТГ-кривые, представляющие зависимость изменения массы навески от температуры. Анализ образцов СТЭПов №1-5 методом ТГА проводился на приборе “Derivatograph-C” (МОМ, Венгрия) при скорости нагревания 10°С/мин в среде воздуха.

Термическое поведение образцов СТЭПов с использованием метода дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) проводили на приборе DSC-822e (Меттлер-Толедо, Швейцария). Термодинамические характеристики образцов определялись в диапазоне температур от минус 90 °С до 170 °С при скорости нагревания 20°С/мин в аргоне. Для детализации релаксационных переходов в области температур стеклования полистирольной фазы испытания проводились в режиме: первый нагрев – охлаждение до 20 °С – второй нагрев.

ДСК-термограмма характеризует зависимость теплового потока от температуры с фиксацией эндо- и экзо- эффектов при проявлении релаксационных (отвечающих за температуру стеклования) или фазовых (отвечающих за появление или плавление кристаллической фазы) переходов в полимерах и их смесях [27].

2.2.2. Получение клеевых композиций

Клеевые композиции получали путём растворения исследуемых СТЭП и добавок в растворителях. СТЭП не требуют перед растворением пластикации, легко и с малыми затратами времени и энергии растворяются в метиленхлориде. Смолы также хорошо растворяются в этих растворителях, не требуется специальных методов для введения их в клеи. После растворения СТЭП они вводятся в раствор при перемешивании.

2.2.3. Определение условной вязкости

Условная вязкость определяется по ГОСТ 8420-74. Сущность метода заключается в том, что вискозиметр устанавливают на штатив, закрывают

стеклом, помещают на стекло уровень и проверяют горизонтальность установки. Под сопло вискозиметра ставят сосуд. Отверстие сопла закрывают пальцем, исследуемую жидкость наливают в вискозиметр с избытком, чтобы образовался выпуклый мениск над краем вискозиметра. Наполняют вискозиметр медленно, чтобы предотвратить образование пузырьков воздуха. Избыток жидкости и образовавшиеся пузырьки воздуха удаляются при помощи стеклянной палочки, сдвигаемой по верхнему краю воронки в горизонтальном направлении таким образом, чтобы не образовывалось воздушной прослойки.

Открывают отверстие сопла и с появлением жидкости включают секундомер. В момент первого прерывания струи жидкости секундомер останавливают и отсчитывают время истечения.

За результат испытания принимают среднее арифметическое из трех измерений времени истечения жидкости.

2.2.4. Определение липкости.

Липкость клеевых пленок определяли 2 методами.

Первый метод определения липкости на приборе Tel-Tak фирмы Monsanto марки tt-1, основан на измерении усилия, требуемого для разделения двух контактирующих поверхностей образца с постоянной скоростью (26 мм/мин) в направлении, перпендикулярном поверхности контакта, осуществляемого предварительным действием заданной контактной нагрузки в течение установленного времени. Метод предназначен для сравнительной оценки клеевых смесей по показателю «клейкость».

Липкость (клейкость) (К) определяют по формуле:

$$K = (A \cdot F) / S = (0,02835 \cdot F) / b^2 \text{ (кг/см}^2\text{)} = (2,835 \cdot F) / b^2 \text{ (кПа)}$$

где F – Показания прибора, в делениях шкалы;

A – цена деления, 2, 835 кПа

S – площадь контакта, см²

b – ширина образца, см, $b = 1$ см

За результат испытаний принимают среднее арифметическое результатов испытаний.

Во втором методе определения липкости по скатыванию шарика используется установка, представляющая собой две плоскости, расположенные под углом $21^{\circ}30'$ по отношению друг к другу. На горизонтальную поверхность подложки наносят слой липкого клея, после чего устанавливают шарик в фиксирующем приспособлении в верхней точке наклонной плоскости. В заданное время шарик освобождают, и он начинает скатываться по канавкам наклонной плоскости и попадает на липкую пленку. За характеристику липкости принимают расстояние, которое шарик прокатился по горизонтальной поверхности. В качестве показателя липкости рассматривали величину χ обратную расстоянию (l), которое шарик прокатывается по горизонтальной поверхности, $\chi = 1/l$ (мм⁻¹).

2.2.5. Определение первоначальной прочности

Первоначальную прочность определяли визуально, путем оценки густоты образующихся тяжей клеевого слоя. Образец поролона 4x4x10 см разрезается посередине. На место среза наносится тонкий слой клея. Через 1,5 мин место среза соединяется и вновь разъединяется с целью оценки густоты и длины образующихся тяжей клеевого слоя. Оценка производится по 5-ти бальной шкале (1 – густота тяжей низкая, 5 – густота тяжей высокая). Затем образец склеивается в месте разреза с усилием. Через 10-30 мин оценивают прочность склейки по 5-тибальной шкале (1- низкая прочность склеивания, 5 – высокая прочность склеивания).

2.2.6. Определение прочности связи

Прочности связи определяли при расслаивании по ГОСТ 6768-75. Изготовление адгезионных соединений включает в себя следующие операции:

1) Образцы представляют собой полоски ткани или резины длиной 10 см и шириной 2 см.

2) Подготовка субстратов к склеиванию для системы резина - резина. Проводилась шероховка резиновых образцов на шлифовальном круге. Затем обезжировали склеиваемые поверхности нефрасом.

3) Нанесение клея. На поверхность субстратов наносилось определённое количество клеевого раствора (необходимое для получения клеевой плёнки толщиной 100 мкм) с последующей сушкой в течение 15-20 минут (до полного высыхания).

4) Термоактивация клеевой плёнки. Термоактивация проводилась при 120°C в течение 5 минут. В некоторых случаях для сопоставления использовали образцы с недосушкой клеевого слоя.

5) Дублирование поверхностей с последующим прессованием склейки (время и давление прессования: $t_{\text{прес}} = 1$ мин.; $R_{\text{прес}} = 2,5-3$ кгс/см²).

Сущность метода определения прочности связи заключается в расслоении образца типа «ткань-ткань» или «резина-резина» и определении силы, необходимой для отделения двух испытываемых слоёв друг от друга.

Прочность связи (сопротивление расслаиванию) адгезионных соединений определяли спустя 24 часа после склеивания на разрывной машине с безынерционным силоизмерителем при скорости движения нижнего зажима 200 мм/мин. Прочность связи между слоями при расслоении σ_p рассчитывали по формуле:

$$\sigma_p = P_{\text{ср}} / b,$$

где $P_{ср}$ – средняя сила расслоения H (кгс); b – ширина образца, m (см). среднюю силу расслоения вычисляли как среднее арифметическое значение не менее трёх наименьших максимальных показаний шкалы силоизмерителя.

2.2.7. Определение летучести растворителя

Летучесть растворителя – метиленхлорида из клея, определяли путем построения кинетической кривой потери массы клея до постоянной величины. Определённое количества клея выливали на чашку Петри и на аналитических весах через равные промежутки времени (интервал времени до 400 с) определяли изменение веса..

2.2.8. Горючесть клея и клеевой пленки

Горючесть клея и клеевой пленки определяли по поведению образцов в пламени газовой горелки Бунзена. Для определения горючести клеевой пленки образец закрепляли, как показано на Рисунок 6, и вносятся на 1 мин в пламя газовой горелки.

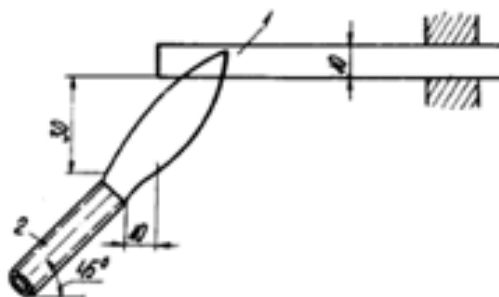


Рисунок 6. Схема установки для определения горючести: 1 – образец; 2 - горелка
Время самостоятельного горения определяет степень горючести материала:

- 0 – образец горит после удаления пламени более 15 сек;
- 1 – образец горит после удаления пламени менее 15 сек;
- 2 – образец не загорается в пламени.

2.2.9. Теплостойкость клеевого соединения и липкого слоя

Теплостойкость клеевого соединения определяли по изменению прочности связи ткань-ткань, соединенных изучаемыми клеями, после выдержки образцов в термостате при 50 °С в течение 24 часов.

Теплостойкость липкого слоя определяли по изменению липкости на приборе Tel-Так при 50 °С. Образец в виде полоски крафт-бумаги 2x10 см выдерживали в термокамере при 50°С в течение часа и затем определяли липкость нагретого образца.

2.2.10. Морозостойкость клеевого соединения и липкого слоя

Морозостойкость клеевого соединения определяли по изменению прочности связи ткань-ткань, соединенных изучаемыми клеями, после выдержки образцов в морозильной камере при минус 15 °С в течение 24 часов.

Морозостойкость липкого слоя определяли по изменению липкости на приборе Tel-Так при минус 20 °С. Образец в виде полоски крафт-бумаги 2x10 см выдерживали в морозильной камере при минус 20°С в течение часа и затем определяли липкость охлажденного образца.

2.2.11. Определение ползучести

Определение ползучести проводили по ГОСТ 57750-2017. Метод испытания заключается в статическом нагружении образца клеевого соединения внахлестку в требуемых условиях и определении величины деформации ползучести. Образец представляет собой две склеенные внахлест полоски 100x20 мм, площадь склеивания 12,7x12,7 мм. Образец закрепляется вертикально зажимами, к нижнему зажиму подвешивали груз. Величину груза подбираем экспериментально для установления оптимальной

скорости «сползания» нижней полоски. За величину ползучести принимаем время, необходимое для полного «сползания» нижней полоски.

2.2.12. Статистическая обработка результатов испытаний

Для обработки результатов применяли методы планирования эксперимента и математической статистики.

Анализ экспериментальных данных проводили путем вычисления основных статистических характеристик, таких как выборочная средняя, характеристики разброса и объем выборки.

Начиналась обработка результатов эксперимента с вычисления средних значений определяемых в работе величин. Вычисление среднего проводили согласно

$$y_{\text{cp}} = \sum y_i / m = (y_1 + y_2 + \dots + y_i + \dots + y_m) / m$$

где y_i – значение величины, m – количество повторных наблюдений, т. е. сумму значений признака делили на число измерений m .

Таким образом, при вычислении среднего из множества данных, выделяется определенное значение, которое представляет все множество и позволяет сравнивать его с другими подобными множествами.

Кроме этого, необходимо также иметь представление о режиме величин данного набора, как в пределах их полного размаха, так и в отношении к центральному показателю. Такое представление может быть получено путем вычисления стандартного отклонения от среднего (среднего квадратического отклонения) .

При проведении нескольких параллельных наблюдений в какой-либо точке получается некоторый разброс значений, обусловленный ошибкой опыта (дисперсией воспроизводимости). Знание ошибки воспроизводимости необходимо для анализа экспериментальных данных. При реализации параллельных наблюдений дисперсия воспроизводимости S^2 ,

характеризующая ошибку опыта, определяется в соответствии с соотношением:

$$S^2 = \sum (y_i - y_{cp})^2 / (m - 1) = ((y_1 - y_{cp})^2 + (y_2 - y_{cp})^2 + \dots + (y_m - y_{cp})^2) / (m - 1)$$

где $1, 2, \dots, i$ – номер параллельного наблюдения в данной точке; y_{cp} – среднее арифметическое; m – количество параллельных наблюдений в данной точке; $m - 1$ – число степеней свободы для ошибки.

Среднее квадратическое отклонение S представляет собой положительный квадратный корень из дисперсии. Запишем выражение для этой характеристики разброса значений:

$$S = (S^2)^{1/2} = (\sum (y_i - y_{cp})^2 / (m - 1))^{1/2}.$$

Разброс показателей относительно среднего арифметического можно количественно характеризовать отношением квадратического отклонения S к среднему арифметическому y_{cp} :

$$V = S * 100 / y_{cp}.$$

Это отношение называется коэффициентом вариации. Его можно выражали в процентах по отношению к среднему значению, и тогда по его величине можно сопоставлять между собой погрешности определения показателей различной физической природы, чего нельзя сделать с помощью среднего квадратического отклонения, которое представляет собой размерную характеристику.

Доверительный интервал для среднего рассчитывали согласно выражению:

$$B = y_{cp} \pm t \cdot S / ((m)^{1/2}),$$

S – среднее квадратическое отклонение, t – критерий Стьюдента, m – количество наблюдений, соотношение следует использовать при небольшом числе повторных наблюдений.

Значения критерия Стьюдента t берут из специальных таблиц при числе степеней свободы $\nu = m - 1$ и уровне значимости $\alpha = 5$ или 10 %.

В работе проведен выбор количества повторных измерений для нахождения средней арифметической с заданной точностью. Минимальное количество испытаний m (объем выборки) зависит от трех статистических характеристик: коэффициента вариации (V , %), показателя точности (относительная ошибка T , обычно 5 или 10%) и показателя достоверности (t – критерия Стьюдента):

$$m=(V^2) \cdot (t^2)/(T^2)$$

В первом приближении при определении табличного значения критерия Стьюдента рекомендуется исходить из числа степеней свободы, соответствующего бесчисленному количеству измерений (генеральной совокупности): $t_{(m=\infty, \alpha=5\%)} = 1,96$; $t_{(m=\infty, \alpha=10\%)} = 1,65$.

3. Экспериментальная часть

3.1. Анализ показателей исследуемых ТЭП

Нами были проанализированы показатели исследуемых бутадиен-стирольных термоэластопластов, представленные изготовителем и приведенные в таблице 2. Можно видеть, что образцы отличаются по содержанию стирола и структуре. Разнятся показатели вязкости и предела текучести расплава, что свидетельствует о различной молекулярной массе и степени разветвленности, что несомненно отразится в результатах исследования.

Таблица 2. Свойства исследуемых СТЭП.

№ образца	Образец	Содержание стирола, %	Структура	ПТР, г/10 мин (190°С, 5 кГ)
1	Образец №1	30	Радиальный	<1
2	Образец №2	30	Линейный	<1
3	Образец №3	29	Линейный	5
4	Образец №4	38	Линейный	18
5	Образец №5	40	Линейный	11

3.2. Исследование особенности структуры СТЭП с помощью физико-химических методов анализа

3.2.1. Термогравиметрический анализ

Изучение термоокислительной деструкции термоэластопластов представляет большой научно-практический интерес, потому что знание закономерностей данного явления позволяет определить верхний предел температурного диапазона переработки полимерных материалов на основе ТЭПов.

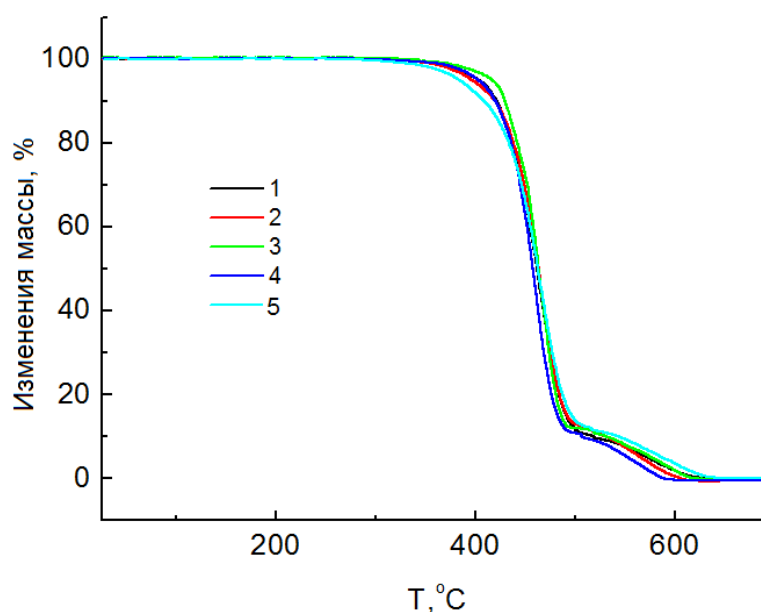


Рисунок 7. ТГ-кривые разложения образцов СТЭПов (№1 - Радиальный/30 №2 - Линейный/30, №3 - Линейный/29, №4 - Линейный/38, №5 - Линейный/40)

Согласно данным дериватографии, исследуемые марки термоэластопластов устойчивы к воздействию теплового потока в условиях динамического нагрева до 385–400 °С. Характер хода кривой ТГА указывает на двухстадийный характер интенсивного процесса деструкции термоэластопластов. Как показано в работах [9,10,28] на первой стадии превалирует процесс термической, а на второй – процесс термоокислительной деструкции.

В качестве критериев термостабильности выбраны температуры 5, 10%-ной потери массы образцов термоэластопластов. В таблице 3 представлены данные по указанным температурам. Термостабильность повышается в ряду исследованных марок СТЭПов следующим образом: 2<3 (Линейный/30< Линейный/29).

Таблица 3. Определение температуры 5 ($T_d^{5\%}$), 10%-ной ($T_d^{10\%}$) потери массы образцов СТЭПов.

№	Структура/содержание стирола	Температуры потери массы, °С	
		$T_d^{5\%}$	$T_d^{10\%}$
1	Линейный/30	384	408

2	Линейный/29	416	430
---	-------------	-----	-----

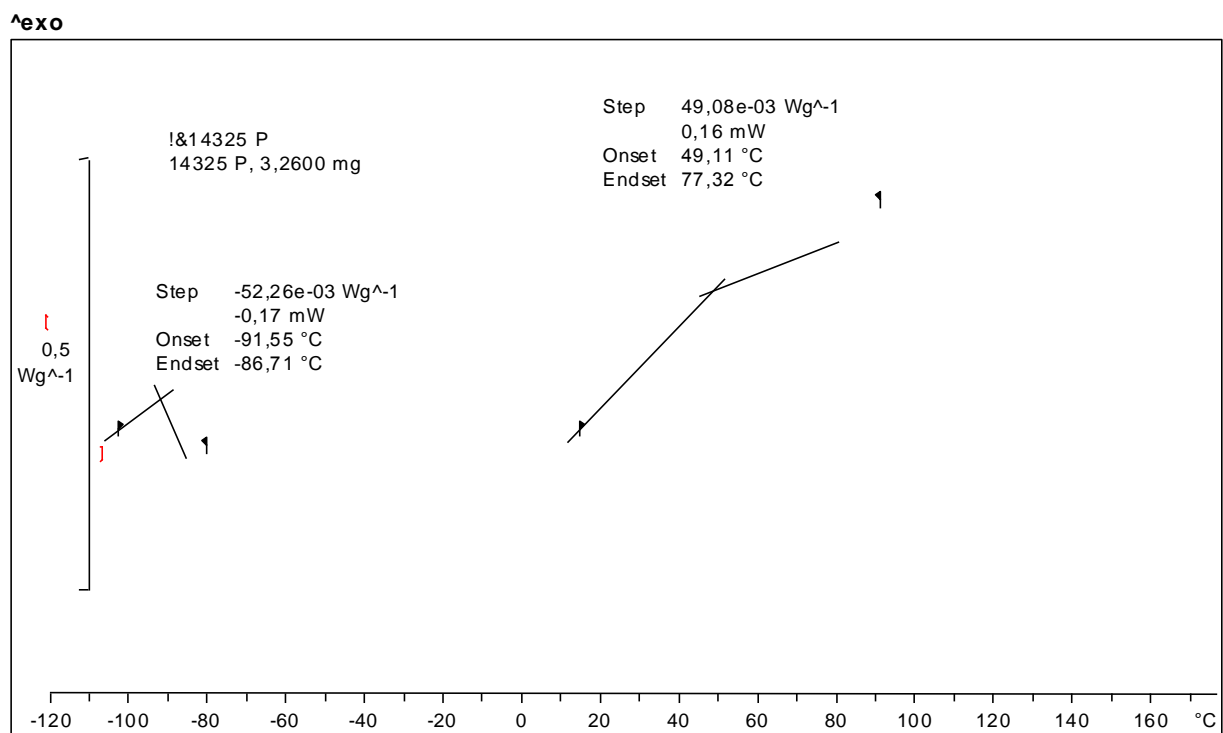
Таким образом, наименьшей термостабильностью характеризуется СТЭП марки образец №3. Наибольшей термостойкостью среди образцов обладает Линейный/30. Наблюдается корреляция между термостабильностью и пределом текучести расплавов. Чем ниже ПТР, тем более термостабилен полимер.

3.2.2. Дифференциально-сканирующая калориметрия

Кривые ДСК, полученные в результате анализа, представлены на рисунок 8-14.

Все ДСК - термограммы, полученные в работе, характеризуются наличием нескольких S-образных участков при повышении температуры от -90 до +170 °С, прежде всего, отвечающих температурам стеклования ПБ и ПС фаз.

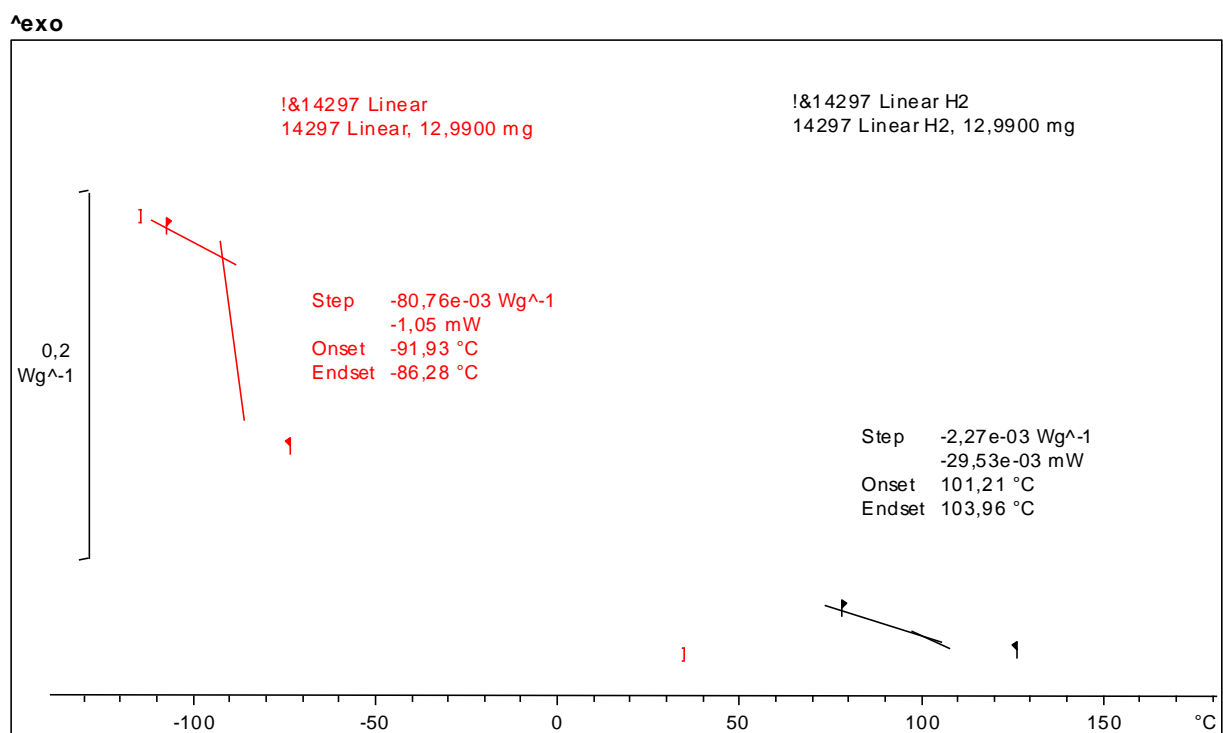
По кривым ДСК определяли температуры начала и окончания релаксационных процессов. В качестве образцов выступали порошки исследуемых СТЭПов, дополнительно были исследованы спрессованные пленки, полученные из растворов СТЭПов №1-5 в толуоле.



Lab: METTLER

STAR SW 8.00

Рисунок 8. ДСК-термограмма Радиальног/30 (образец № 1)

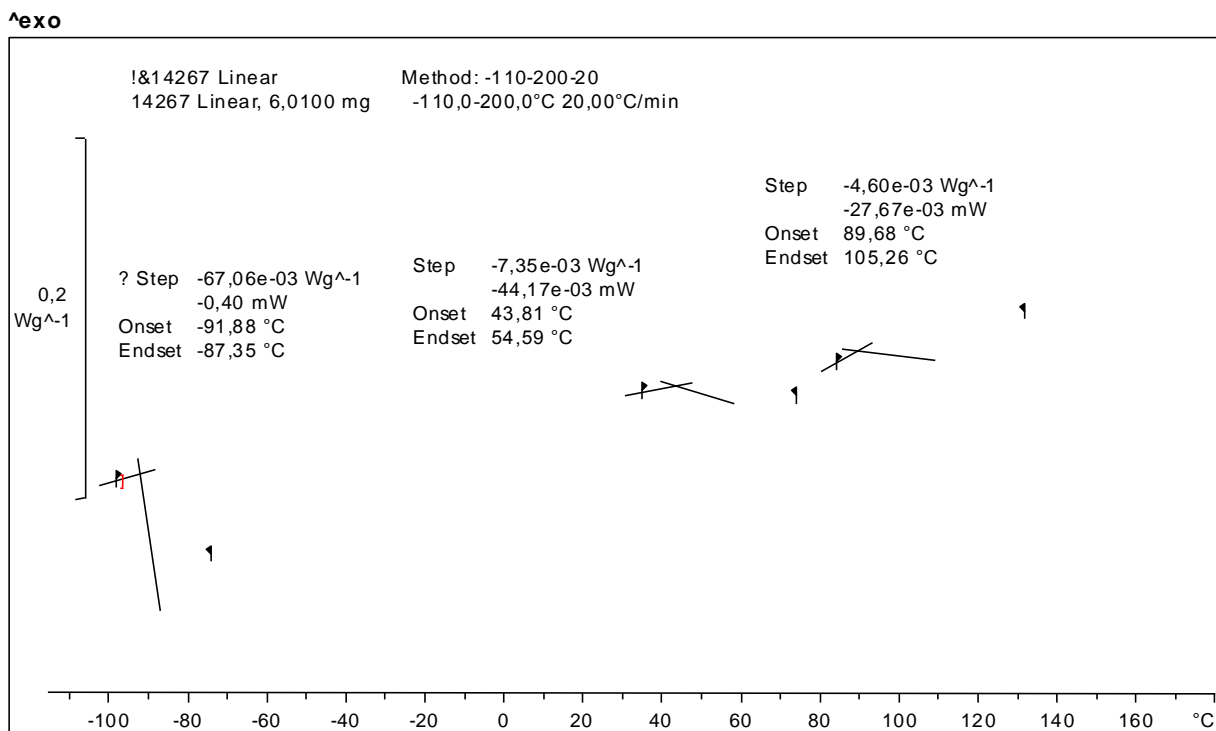


Lab: METTLER

STAR SW 8.00

Рисунок 9. ДСК-термограмма Линейного/30 (образец № 2)

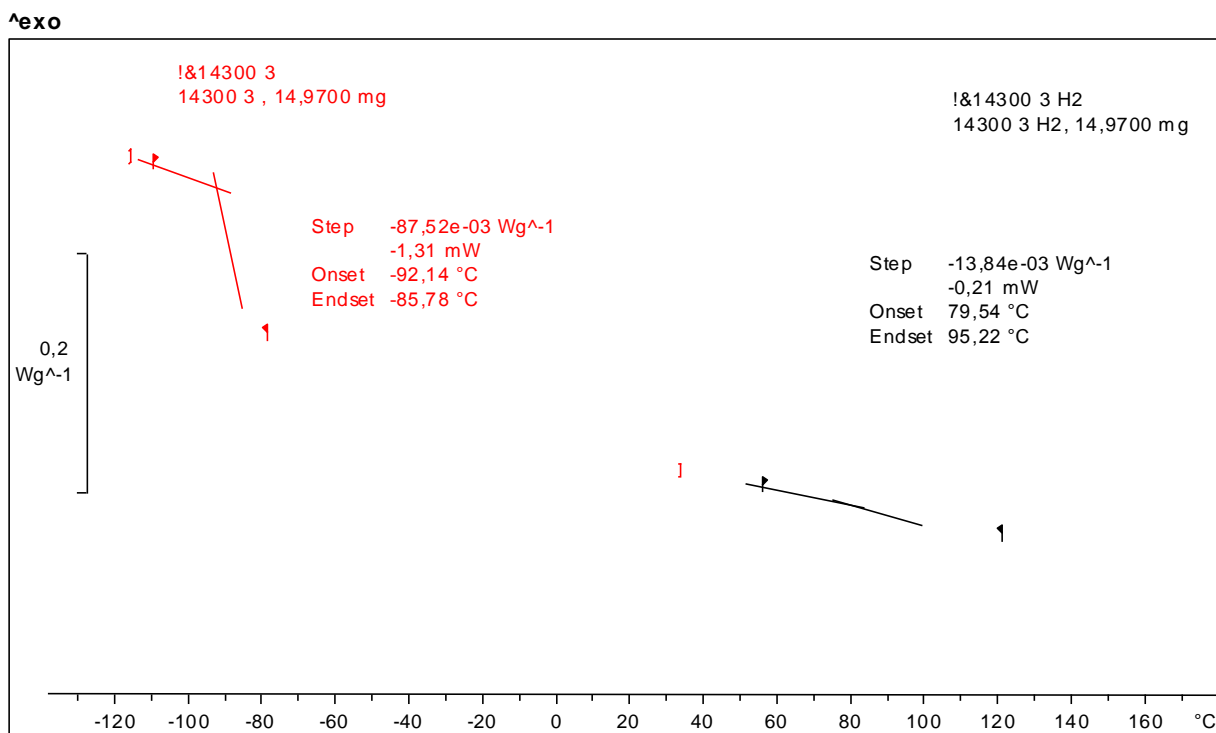
*черная кривая – результат повторного нагревания образца от 20 °С.



Lab: METTLER

STAR[®] SW 8.00

Рисунок 10. ДСК-термограмма пленки, сформированной из раствора Линейного/30 (образец № 2) в толуоле с последующим прессованием.



Lab: METTLER

STAR[®] SW 8.00

Рисунок 11. ДСК-термограмма Линейного/29 (образец № 3)

*черная кривая – результат повторного нагревания образца от 20 °C.

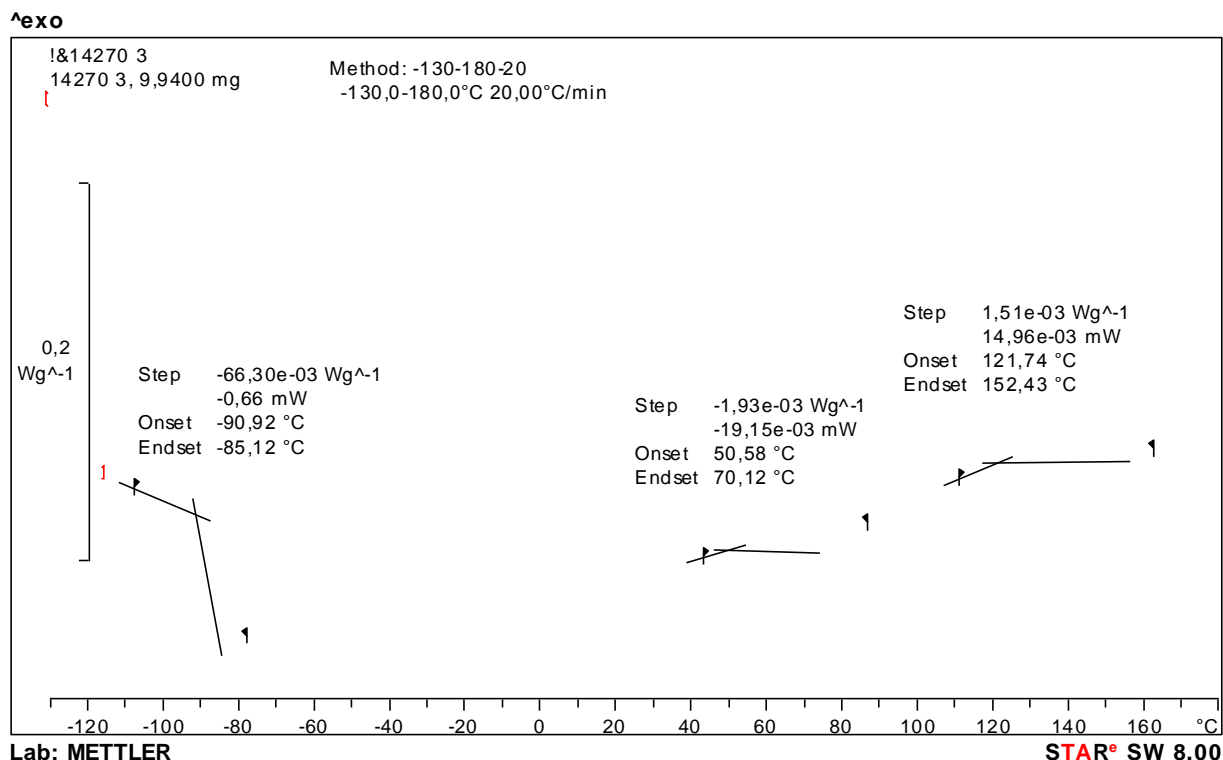


Рисунок 12. ДСК-термограмма пленки, сформированной из раствора Линейного/29 (образец № 3) в толуоле с последующим прессованием.

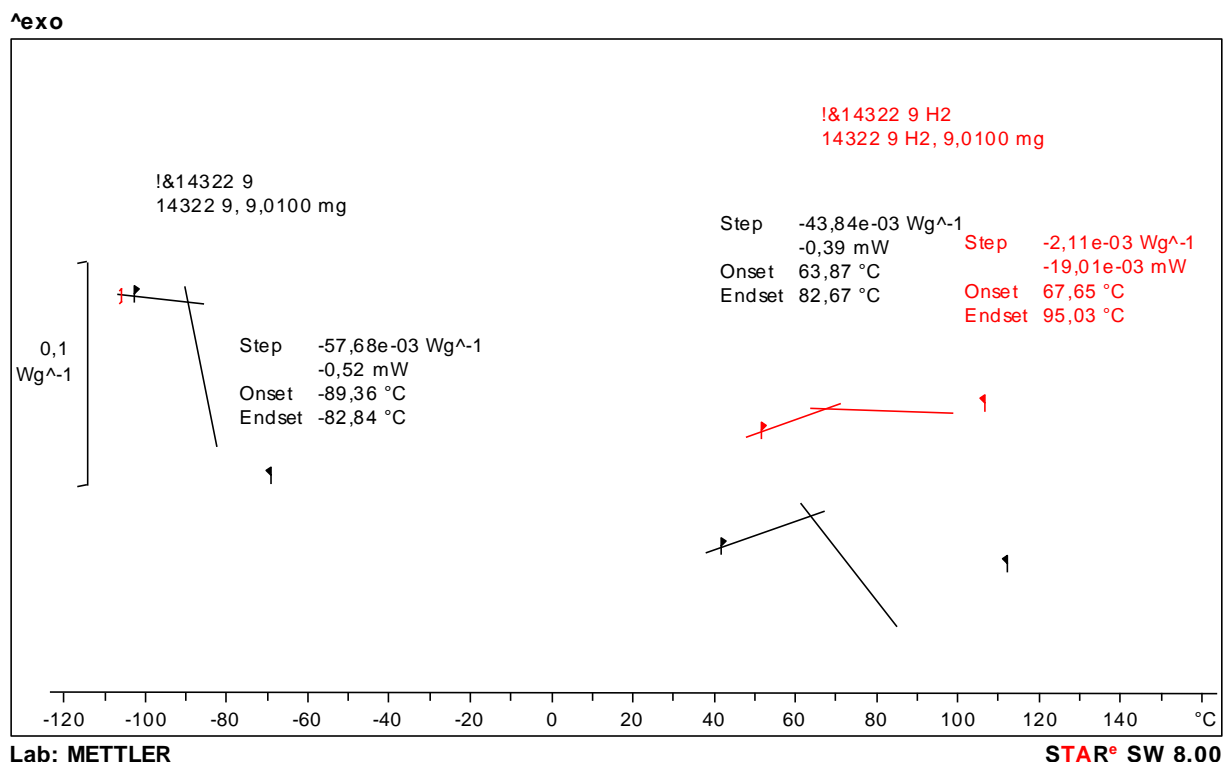


Рисунок 13. ДСК-термограмма Линейного/38 (образец № 4)

*красная кривая – результат повторного нагревания образца от 20 °С.

*черная кривая – результат повторного нагревания образца от 20 °С.

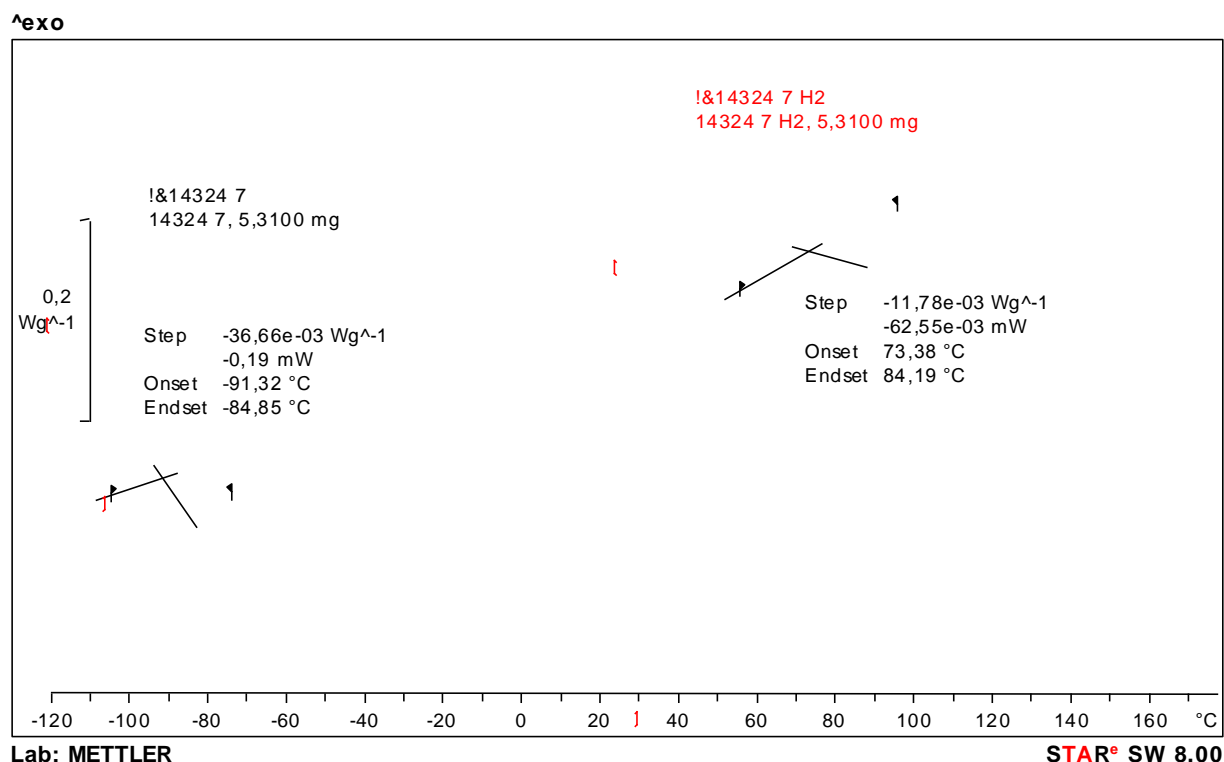


Рисунок 14. ДСК-термограмма Линейного/40 (образец № 5)

*красная кривая – результат повторного нагревания образца от 20 °С.

Сопоставляя между собой линейные образцы, содержащие около 30% связанного стирола, по величине $T_{стПС}$ их можно расположить в следующей последовательности согласно повышению температуры стеклования полистирольной фазы:

Линейный/38 (73,1) < Линейный/40 (78,8) < Линейный/29 (87,4) < Линейный/30 (102,6).

Таким образом, в указанной последовательности снижается подвижность макромолекул полистирола в блоках, вследствие их большей изолированности на границе раздела микрофаз и снижением роли сегментарной подвижности макромолекул полибутадиенового домена при формировании релаксационного перехода при положительных температурах.

Таблица 4. Влияние образцов СТЭПов на температуры релаксационных переходов

Структура/содержание стирола	Интервалы температур релаксационных переходов, оС
------------------------------	---

		ПБ		ПС	
		интервал	Тст ПБ	интервал	ТстПС
1	Радиальный/30	-91,6÷-86,7	-89,2	49,1÷77,3 *НЕТ	63,8
2	Линейный/30	-91,9÷-86,3	-89,1	*101,2÷104,0	102,6
2**	Линейный/30	-91,9÷-87,4	-89,7	43,8÷54,6 89,7÷105,3	49,2 *97,5
3	Линейный/29	-92,1÷-85,8	-89,0	*79,5÷95,2	87,4
3**	Линейный/29	-90,9÷-85,1	-88,0	50,6÷70,1 121,7÷152,43	60,4 *137,1
4	Линейный/38	-89,4÷-82,8	-86,1	63,9÷82,3 *67,7÷95,0	73,1 *81,4
5	Линейный/40	-91,3÷-84,9	-88,1	73,4÷84,2 *НЕТ	78,8

* данные повторного нагревания образцов от 20 °С

** (пленка из раствора СТЭПа в толуоле с последующим прессованием)

Следует отметить, что для образцов Радиальный/30 и Линейный/40 при повторном нагревании от 20 °С S-образные участки, отвечающие температурам стеклования полистирольной фазы не были обнаружены. Во время первого прогрева ДСК, как следствие размягчения ПС доменов, происходили релаксационные процессы, обусловленные небольшой запасенной механической энергией материала. По этой причине эти релаксационные процессы могли наблюдаться на кривых ДСК только в первом прогреве и отсутствовали при повторном прогреве. Представлял интерес рассмотреть, как менялась температура стеклования полистирольной фазы в зависимости от соотношения ПБ/ПС.

Корреляцию между $T_{стПС}$ и содержанием связанного стирола установить достаточно сложно, поскольку нельзя не учитывать влияние других факторов, в частности, молекулярно-массовых характеристик. Как отмечалось выше, температура стеклования высокотемпературного жесткого

блока при условии его одинаковой ММ в блоках и гомополимерах часто резко уменьшается с увеличением концентрации второго компонента.

Обращает внимание, что для образцов в виде пленок, полученных из растворов различных СТЭПов в толуоле, наблюдается общая картина, связанная с появлением при положительных температурах двух релаксационных переходов. Один из которых лежит в диапазоне 50-70 °С, второй – 100-130 °С.

Можно предположить, что растворение блок-сополимеров в толуоле способствует разделению ПС фазы на две, одна – это межфазный слой, сформированный за счёт взаимной диффузии на границе блоков, а вторая представлена "свободным" полистиролом.

Данный эффект наблюдался для СТЭПов в работе [11], причем наиболее ярко – для трехблочного сополимера радиального строения, и был подтвержден данными ДСК. На кривых ДСК процесс наблюдался примерно при 125 °С. Авторы отмечали, что этот пик не может быть связано со стеклованием фазы ПС, которое происходило при 95 °С в изученных радиальном и линейном СТЭПе. При этом при реализации повторного нагрева образцов этот релаксационный переход больше не появлялся. Было высказано предположение, что этот процесс связан с наличием чистой фазы ПС, смешанной с сополимером. Данными авторами допускалось, что ПС-фаза может быть сформирована исключительно полистиролом, который, не взаимодействуя с бутадиеном, образовался в процессе полимеризации [29]. Однако, с другой стороны, учитывая сложности, встречаемые с выявлением Тст полистирольных доменов в СТЭПах, еще гораздо труднее обнаруживать Тст чистого полистирола, не связанного с полибутадиеном, для которого присуща более низкая объемная концентрация, чем у ПС-доменов (блоков). На основании анализа зависимости модуля Юнга от температуры, было показано, что модуль блок-сополимеров уменьшается примерно линейно с ростом температуры до 125 ° и далее выходит на постоянное значение. Таким

образом, авторы [11] сделали вывод, что при этой температуре (125 °С) домены ПС полностью размягчаются и, как результат колебаний, они начинают деформироваться, но без потери их целостности в матрице РВ до тех пор, пока температура не превысит T_{ODT} . Было предложено, рассматривать эту температуру (125 °С) как «температуру разрушения домена» [25]. Таким образом, для образцов, получаемых в виде пленок, сформированных из растворов ТЭПов с последующим прессованием, характерно присутствие наряду с релаксационными процессами, отвечающими температурам стеклования фазам полистирола и полибутадиена, еще одного перехода в диапазоне температур 100-130 °С, который предлагается рассматривать как «температуру разрушения домена».

3.3. Исследование свойств мебельных клеев

В работе были исследованы клеи, применяемые для склеивания поролона в мебельной промышленности. Принципиальная рецептура клеев приведена в таблице 5 и основана на полученных ранее данных [21]. Испытания проводили согласно требованиям на подобного типа клеи, в частности, по ТУ 2242-001-48499049-00. К технологическим свойствам клея относятся вязкость, липкость клеевых пленок, тяжи, а так же кинетика испарения растворителя.

Таблица 5. Базовые рецептуры мебельных клеев.

Компонент	Рецептура 1	Рецептура 2
	Масс. %	
СТЭП	7,5	6,0
Глицериновый эфир канифоли	15,0	12,0
Канифоль сосновая	7,5	-
Нефтеполимерная смола	7,5	6,0
Метиленхлорид	62,5	76,0
Σ	100	100

3.3.1. Исследование технологических свойств мебельных клеев

В таблице 6 приведены значения вязкости исследуемых клеев. Можно видеть, что среди представленных образцов, наибольшая вязкость присуща радиальному образцу, а наименьшая образцу №3 с наименьшим содержанием стирола из представленных образцов. Это связано с свойствами СТЭП. Так, например, радиальный образец имеет большую молекулярную массу и разветвленность молекул в сравнении линейным образцом с 29% связанного стирола. Это отличие так же заметно в твердости по Шору. Наличие в составе рецептур сосновой канифоли увеличило вязкость адгезивов.

Таблица 6. Вязкость мебельных клеев.

№	Структура/содержание стирола	Рецептура 1	Рецептура 2
		Вязкость клея, с, ВЗ-246	
1	Радиальный/30	51	28
2	Линейный/30	26	15
3	Линейный/29	11	6
4	Линейный/38	14	9
5	Линейный/40	16	10

Важнейшим технологическим показателем мебельных клеев является липкость клеевых пленок, которая необходима для надежного соединения поверхностей в первоначальный момент времени.

Таблица 7. Липкость клеевых пленок мебельных клеев

№	Структура/содержание стирола	Липкость, кПа			
		Рецептура 1		Рецептура 2	
		сразу	через 5 мин	сразу	через 5 мин
1	Радиальный/30	3	8	3	8
2	Линейный/30	4	8	1	8
3	Линейный/29	6	5	3	5
4	Линейный/38	3	11	3	9
5	Линейный/40	11	5	4	11

Согласно ТУ2242-001-48499049-00 технологическими показателями являются наличие тяжей в клеевой пленке, а также схватываемость приведенных в контакт поверхностей поролона через 1 мин после соединения, а также определение времени до потери липкости. Из представленных данных, наибольшим показателем липкости обладают образцы 4 и 5, при этом в зависимости от содержания стирола и рецептуры, изменяются их липкость в начальный момент склеивания. Однако для радиального образца №1 изменение рецептуры не повлияли на результаты липкости. Для образцов 2 и 3 с содержанием стирола 30, рецептура с

канифолью показала лучший результат, чем без нее. Для образцов 4 и 5 с содержанием связанного стирола близкому к 40, рецептура без канифоли показала примерно такой же результат. При этом из результатов вязкости эти полимеры можно характеризовать как СТЭП с большой степенью разветвления и высоко прочными связями между молекулами.

Таблица 8.1. Определение тяжей и схватывания мебельных клеев.(Рецептура 1)

№	Структура/содержание стирола	Тяжи, баллы	Схватывание, баллы	Схватывание, с (до потери липкости)
1	Радиальный/30	2	3	1800
2	Линейный/30	3	5	1800
3	Линейный/29	4	4	1500
4	Линейный/38	1	5	1800
5	Линейный/40	3	5	1800

Таблица 8.2. Определение тяжей и схватывания мебельных клеев. (Рецептура 2)

№	Структура/содержание стирола	Тяжи, баллы	Схватывание, баллы	Схватывание, с (до потери липкости)
1	Радиальный/30	2	3	1800
2	Линейный/30	3	5	1500
3	Линейный/29	2	4	600
4	Линейный/38	5	4	600
5	Линейный/40	3	5	600

Средний показатель для тяжей приблизительно равен, однако наличие во второй рецептуре сосновой канифоли уменьшает время схватывания до потери липкости.

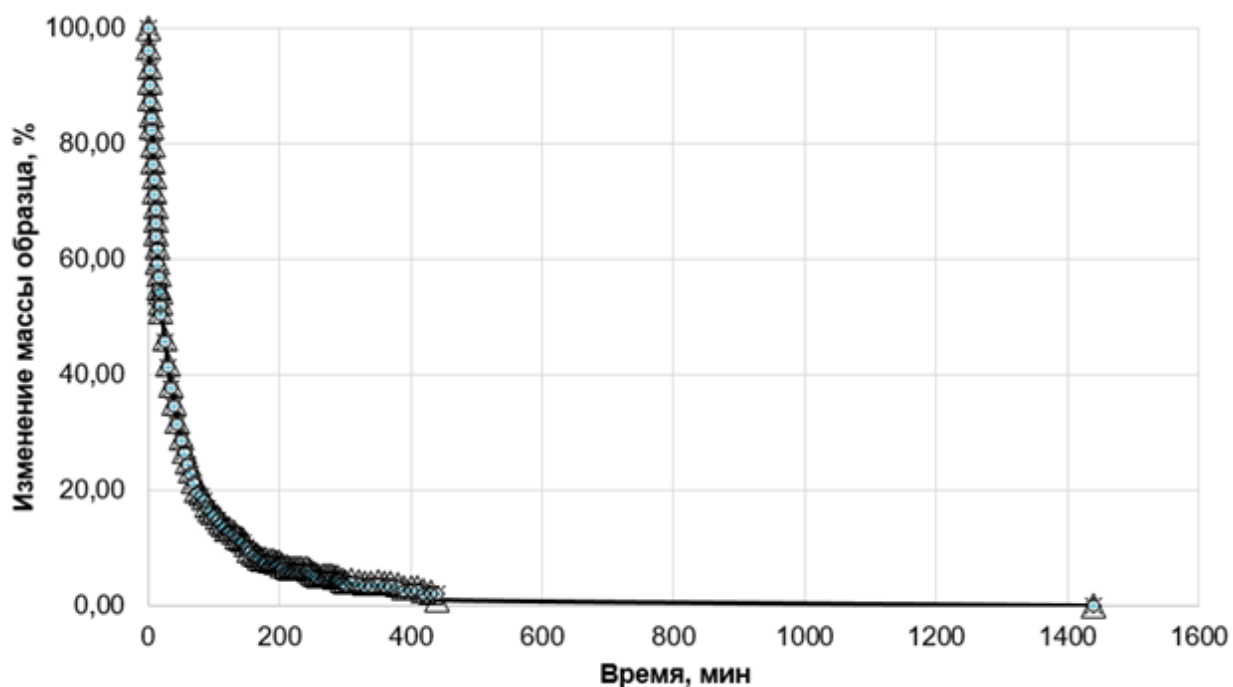


Рисунок 15. Кинетика испарения растворителя из клеевого слоя в зависимости от марки СТЭП.

Как видно из представленных данных, скорость испарения растворителя фактически не зависит от марки СТЭПа, полученные значения потери массы на каждом временном этапе для изученных образцов клея находятся на одном уровне в пределах ошибки эксперимента и не зависят от полимерной основы.

3.3.2. Исследование адгезионных свойств мебельных клеев.

Адгезионные свойства клеев определяли на модельных системах, где субстратами служила ткань кирза, применяемая при испытании клеев для обувной, мебельной и других отраслей легкой промышленности.

Таблица 9.1 Прочность связи ткань-ткань мебельных клеев.

№	Структура/содержание стирола	Рецептура 1	Рецептура 2
		Прочность связи ткань-ткань, кН/м	
1	Радиальный/30	0,7	0,8
2	Линейный/30	0,8	0,8

3	Линейный/29	0,7	1,0
4	Линейный/38	0,7	2,2
5	Линейный/40	0,8	1,0

Таблица 9.2 Прочность связи резина-резина для мебельных клеев.
(рецептура 2)

№	Структура/содержание стирола	Прочность связи резина-резина, кН/м
1	Радиальный/30	0,8
2	Линейный/30	0,7
3	Линейный/29	0,5
4	Линейный/38	2,5
5	Линейный/40	3,1

Наблюдаемые значения прочности связи для клеев на основе СТЭП, отражает реологическую сторону адгезионного взаимодействия и высокое содержание связанного стирола в СТЭП. Как следствие высокие показатели низковязких образцов №4 (38%) и №5 (40%). Несомненно и влияние рецептуры - наличие во второй рецептуре канифоли увеличило показатели прочности связи в два раза.

Таблица 10.1 Статистическая обработка экспериментальных данных по показателю «Прочность связи ткань-ткань мебельных клеев, кН/м».

Показатели	Структура/содержание стирола				
	Радиальный/30	Линейный/30	Линейный/29	Линейный/38	Линейный/40
У _{ср}	0,81	0,86	1,04	2,24	1,04
S	0,02	0,06	0,09	0,18	0,08
t·S/(m) ^{1/2}	0,09	0,04	0,05	0,11	0,05
У _{ср}	0,81±0,09	0,86±0,04	1,04±0,05	2,24±0,11	1,04±0,05
V, %	2,5	6,9	8,7	5,6	7,7

m	1	7	12	5	9
---	---	---	----	---	---

Таблица 10.2 Статистическая обработка экспериментальных данных по показателю «Прочность связи резина-резина мебельных клеев, кН/м».

Показатели	Структура/содержание стирола				
	Радиальный/30	Линейный/30	Линейный/29	Линейный/38	Линейный/40
У _{ср}	0,75	0,72	0,49	2,52	3,10
S	0,06	0,06	0,04	0,16	0,28
t·S/(m) ^{1/2}	0,04	0,03	0,02	0,09	0,18
У _{ср}	0,75±0,04	0,72±0,03	0,49±0,02	2,52±0,09	3,10±0,18
V, %	8,0	8,4	8,2	6,4	9,0
m	10	11	10	6	12

Адгезионная прочность включает в себя деформационную и адгезионную составляющие, первой из них отводится значительная роль. Адгезионная прочность клеев из линейных СТЭП выше в сравнении с радиальным. Надо учитывать свойства полимеров, которые определяются структурой и составом макромолекул.

3.3.3. Исследование эксплуатационных свойств мебельных клеев.

Изделия, в которых применяют мебельные клеи, зачастую эксплуатируют в различных климатических условиях - будь то транспортировка в условиях низких температур (-30 С), так и климат жарких стран (до + 50 С). Также к изделиям данного типа применяют высокие требования к пожарной безопасности. Согласно этим требованиям были проведены следующие испытания.

Таблица 11. Морозостойкость клеевых соединений ткань-ткань, склеенных мебельным клеем. (рецептура 2).

№	Структура/содержание стирола	Прочность связи ткань-ткань, кН/м		Морозостойкость при минус 15 °С, %
		До выдержки	После выдержки 24 ч при минус 15 °С	
1	Радиальный/30	0,8	0,7	-12,5
2	Линейный/30	0,9	0,5	-44,4
3	Линейный/29	1,0	0,5	-50,0
4	Линейный/38	2,2	1,0	-54,5
5	Линейный/40	1,0	0,4	-60,0

Таблица 12. Морозостойкость клеевого соединения мебельных клеев.

№	Структура/содержание стирола	Изменение вязкости ВЗ-246, %	Изменение прочности связи ткань-ткань, %	Внешний вид клея
1	Радиальный/30	+2	+8	Без изменений
2	Линейный/30	+3	-4	Без изменений
3	Линейный/29	+1	+11	Без изменений
4	Линейный/38	+5	+10	Без изменений
5	Линейный/40	+2	+5	Без изменений

Самыми незначительными изменениями обладает радиальный Радиальный/30, однако он же имеет самые низкие прочностные показатели. Наибольшее изменение выявлено у образцов с высокой степенью кристаллизации, вследствие большого количества связанного стирола.

Клеи с использованием в качестве растворителя метилхлорида являются негорючими и при поднесении пламени горения не поддерживают, степень горючести мебельных клеев – 2.

При поднесении образца клеевой пленки в пламя газовой горелки образцы плавятся, но не загораются. Степень горючести – 2.

Таблица 13. Теплостойкость клеевых соединений ткань-ткань, склеенных мебельным клеем (рецептура 2).

№	Структура/содержание стирола	Прочность связи ткань-ткань, кН/м		Теплостойкость при плюс 50 ⁰ С, %
		До выдержки	После выдержки 24 ч при 50 ⁰ С	
1	Радиальный/30	0,8	0,5	-37,5
2	Линейный/30	0,9	0,4	-55,6
3	Линейный/29	1,0	0,7	-30,0
4	Линейный/38	2,2	1,3	-40,9
5	Линейный/40	1,0	0,8	-20,0

3.4. Исследование свойств липкого слоя.

Липкие ленты представляют собой клеящие материалы в виде тонкой листовой подложки (основы) с нанесенным на нее с одной или двух сторон клеевым слоем (липким клеем), длительное время сохраняющим липкость.

Базовая рецептура для изготовления адгезионной композиции липкого слоя приведена в таблице 14. [27]

Таблица 14. Базовая рецептура для изготовления адгезионной композиции липкого слоя.

Компонент	Рецептура, масс. %
СТЭП	9,0
Глицериновый эфир	29,8
Вазелиновое масло	11,0
Метиленхлорид	50,2
Σ	100

3.4.1. Исследование технологических свойств липкого слоя

Исследовали технологические и эксплуатационные свойства по ранее описанным методикам. Определение условной вязкости производили по ГОСТ 8420-74.

Таблица 15. Вязкость клеевой композиции липкого слоя

№	Структура/содержание стирола	Вязкость клеевой композиции, с
1	Радиальный/30	125
2	Линейный/30	60
3	Линейный/29	29
4	Линейный/38	38
5	Линейный/40	40

Как и в случае определения вязкости мебельных клеев, радиальный СТЭП в значительной степени увеличил вязкость клеевой композиции. Среди линейных СТЭП, так же наблюдается корреляция данных. Менее вязким оказался СТЭП с наименьшим (из представленных) содержанием связанного стирола Линейный/29.

Определение липкости на приборе Tel-Tak фирмы Monsanto марки ТТ-1.

При исследовании липкости на приборе Tel-Tak, было обнаружено, что с увеличением количества связанного стирола увеличивается липкость. Это относится как к линейным, так и к радиальным СТЭП.

Таблица 16. Исследование липкости на приборе Tel-Tak.

№	Структура/содержание стирола	Липкость, кПа
1	Радиальный/30	9
2	Линейный/30	8
3	Линейный/29	16
4	Линейный/38	19
5	Линейный/40	21

Таблица 17. Исследование влияния марки СТЭП на липкость клеевого слоя методом «катящийся шар».

№	Структура/содержание стирола	Расстояние, мм			
		40с	80с	15 мин	24 ч
1	Радиальный/30	32	29	8	12
2	Линейный/30	31	19	10	5
3	Линейный/29	33	25	13	11
4	Линейный/38	3,5	1,2	3,4	2,1
5	Линейный/40	4,2	3,9	2,1	2,1

Данные, полученные при исследовании липкого слоя, так же указывают на увеличение липкости со временем и о корреляции показателя липкости и количестве связанного стирола. Лучшим среди представленных образцов оказался Линейный/40.

Таблица 18. Исследование ползучести.

№	Структура/содержание стирола	Ползучесть, мин
1	Радиальный/30	60
2	Линейный/30	>60
3	Линейный/29	4
4	Линейный/38	9,5
5	Линейный/40	1,9

Ползучесть характерна для образцов с повышенным содержанием стирола, при этом структура не влияет на этот показатель.

Летучесть растворителя (скорость испарения), %.

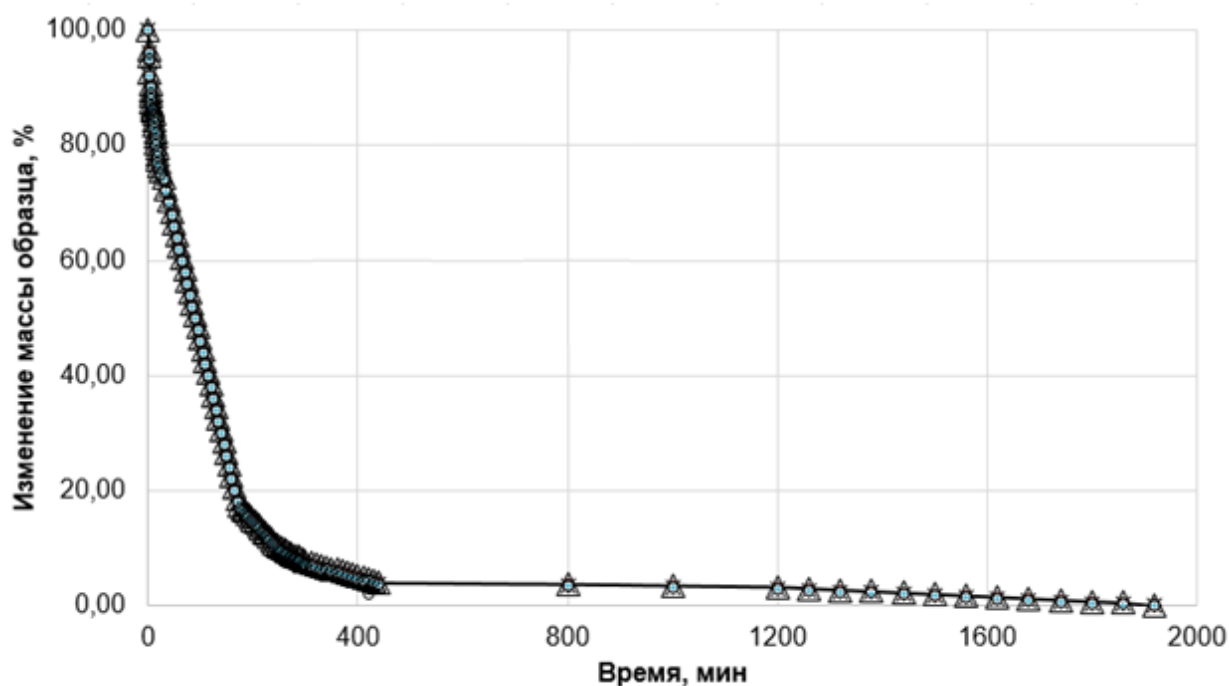


Рисунок 16. Кинетика испарения растворителя из липкого слоя в зависимости от марки СТЭП

В целом, сопоставляя кинетику испарения растворителя — метилхлорида из клеевой и липкой пленок, можно отметить снижение скорости удаления растворителя из липкого слоя, что обусловлено не только более высокой концентрацией сухого остатка, но и влиянием пластификаторов и смол. Однако в отношении влияния марки СТЭП, картина сохраняется для клеевых составов: полученные значения потерь массы на каждом временном этапе для изученных образцов клея независимо от полимерной основы находятся на одном уровне в пределах ошибки эксперимента.

3.5. Исследование эксплуатационных свойств липкого слоя

Горючесть клеевой пленки

Сущность метода описана в пункте 2.2.7.

Клеи с использованием в качестве растворителя метилхлорида являются негорючими и при поднесении пламени горения не поддерживают, степень горючести мебельных клеев – 2.

При поднесении образца клеевой пленки липкого слоя в пламя газовой горелки образцы горят после удаления пламени более 15 сек. Степень горючести – 0.

Таблица 19. Теплостойкость липкого слоя.

№	Структура/содержание стирола	Липкость, кПа		Теплостойкость при 50 ⁰ С, %	Примечание
		Первоначальная	После выдержки 1 ч при 50 ⁰ С		
1	Радиальный/30	9	15	+66	Тяжи на двух сторонах
2	Линейный/30	8	28	+250	Тяжи на двух сторонах
3	Линейный/29	16	48	+200	Тяжи на одной стороне
4	Линейный/38	19	49	+157	Тяжи на двух сторонах
5	Линейный/40	21	30	+42	Тяжи на одной стороне

Исследуя теплостойкость липкого слоя, было обнаружено увеличение липкости при повышении температуры. Это связано с размягчением связанного стирола в СТЭПах, при этом в % соотношении больше всего увеличился Линейный/30, однако он обладает самой низкой первоначальной липкостью среди представленных линейных СТЭП. Лучше всего показал себя Линейный/29. Влияние структуры так же заметно при сравнении Линейного и Радиального образцов.

Таблица 20. Морозостойкость липкого слоя.

№	Структура/содержание	Липкость, кПа	Морозостой	Примечание
---	----------------------	---------------	------------	------------

	ржание стирола	Первоначальная	После выдержки 1 ч при 50 °С	кость при минус 20°С, %	
1	Радиальный/30	9	15	+67	Тяжи на одной стороне
2	Линейный/30	8	13	+63	Тяжи на одной стороне
3	Линейный/29	16	5	-69	Тяжи на двух сторонах
4	Линейный/38	19	17	-10	Большие тяжи на двух сторонах
5	Линейный/40	21	17	-19	Большие тяжи на двух сторонах

Исследование морозостойкости липкого слоя и полученных тяжей показал:

С повышением связанного стирола повышается морозостойкость;

При необходимости получения липкого слоя без расслоения и налипания на поверхность субстрата, лучше использовать радиальные марки СТЭП;

С повышением стирола, повышается количество тяжей.

Таблица 21. Влияние марки СТЭП и времени выдержки клеевого слоя на показатель липкости (мм).

Время, мин	Структура/содержание стирола		
	Радиальный/30	Линейный/30	Линейный/29
0,67	0,031	0,032	0,030
1,33	0,034	0,053	0,040
15	0,125	0,100	0,077
360	0,100	0,143	0,091
1440	0,083	0,200	0,091

Исследование липкого слоя с течением времени показало, для получения наилучшего результата лучше всего использовать линейные СТЭПы с высоким содержанием стирола.

3.5.1. Статистическая обработка данных

Анализ данных по изменению показателя липкости клеев, для всех исследованных образцов показал, что кинетические зависимости включают два этапа. Первый этап (участок I) включает временной интервал от момента нанесения клея на подложку до 6 час открытой выдержки, второй отвечает интервалу 6-24 час. (Рисунок 17) Изменение липкости клеевой плёнки на каждом этапе удовлетворительно описывается линейным уравнением $y=A+B \cdot x$, где y – это параметр $\chi=1/l$, мм^{-1} ; x – время выдержки, мин; A – параметр модели (для участка I он соответствует показателю начальной липкости клеевого состава), B – показатель скорости процесса изменения липкости по времени, который является тангенсом угла наклона прямой к оси абсцисс, мин^{-1} . На рисунке приведены данные, описывающие поведение клеевых плёнок для временного интервала 0-15 мин. Представляет интерес математическое описание 1 участка, для которого характерна наибольшая скорость изменения липкости.

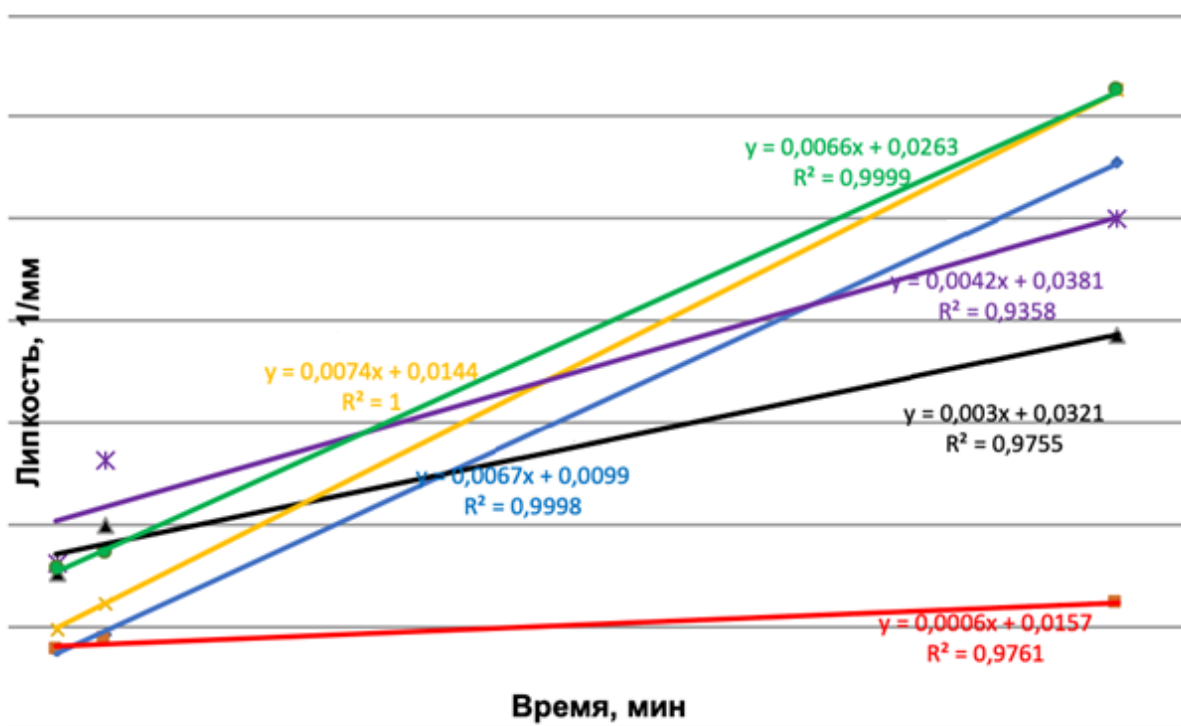


Рисунок 17. Влияние марки СТЭП на кинетические кривые процесса изменения липкости клеевого слоя (участок I).

Таблица 22. Влияние марки СТЭПа на кинетические параметры процесса изменения липкости клеевого соединения (участок I).

Структура/содержание стирола	Параметры модели	Критерии качества модели
Радиальный/30	A=0,0263	$R^2 = 0.9998, S = 0.001$
	B=0,0066	
Линейный/30	A=0,0381	$R^2 = 0.9313, S = 0.0129$
	B=0,0042	
Линейный/29	A=0,0321	$R^2 = 0.9739, S = 0.006$
	B=0,003	

R^2 – коэффициент детерминации, S – стандартная ошибка.

Самая высокая скорость нарастания липкости наблюдается у радиального образца №1, наименьшая среди представленных присуща клею на основе линейного СТЭПа с содержанием связанного стирола 30%. В целом, марки термоэластопластов можно расположить в порядке их влияния на липкость клеевой пленки в следующей последовательности Радиальный/30% > Линейный/30% > Линейный/29%.

Анализ второго участка демонстрируют ярко выражено влияние полимерной основы на характер изменения липкости к моменту 24 час. При использовании в качестве полимерной основы радиального СТЭПа липкость последовательно снижается, в отличие от линейного (29%) – в случае их применения показатель χ выходит на плато. Несмотря на некоторый рост данного показателя для линейного (30%), численные значения параметра B имеют порядок 10^{-5} , что свидетельствует о незначительном нарастании скорости изменения липкости.

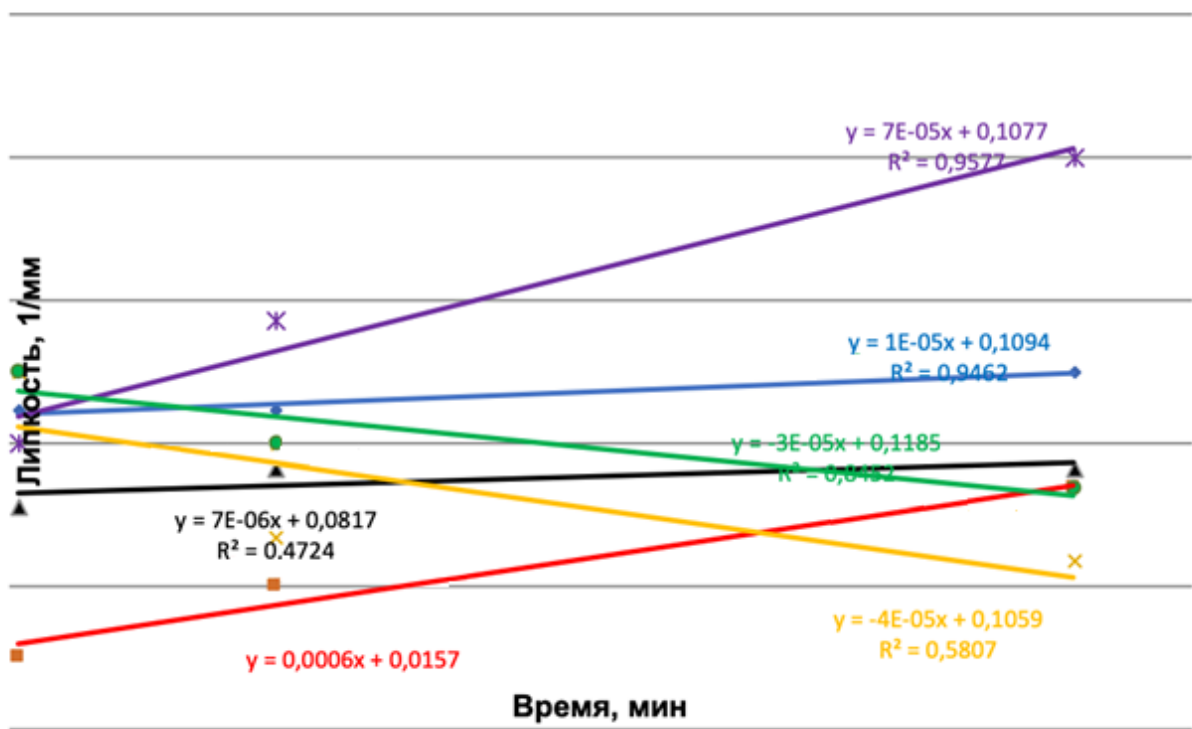


Рисунок 18. Влияние марки СТЭП на кинетические кривые процесса изменения липкости клеевого слоя (участок II).

3.6. Исследование клеевых композиций для липкого слоя ортопедических стелек

Базовая рецептура взята из ранее проводимых работ [27]. Представленная клеевая композиция на основе смеси радиального СТЭП и полиизобутилена используется для ортопедических стелек.

Таблица 23. Свойства клеевых составов для липкого слоя.

Клеевой состав	Вязкость, ВЗ-246, с	Липкость, кПа
Клеевой состав липкого слоя для средств гигиены	38	10
3.2	260	18

Были приготовлены 5% раствор ПИБ-118 в нефрасе и 10 % раствор СТЭП в смеси растворителей нефрас: этилацетат (50:50). Из этих растворов были приготовлены системы с различным соотношением полимеров. ПИБ-

118: СТЭП = 100:0; 75:25; 50:50; 25:75; 0:100. Для определения оптимального соотношения компонентов были проведены испытания по определению липкости клеев.

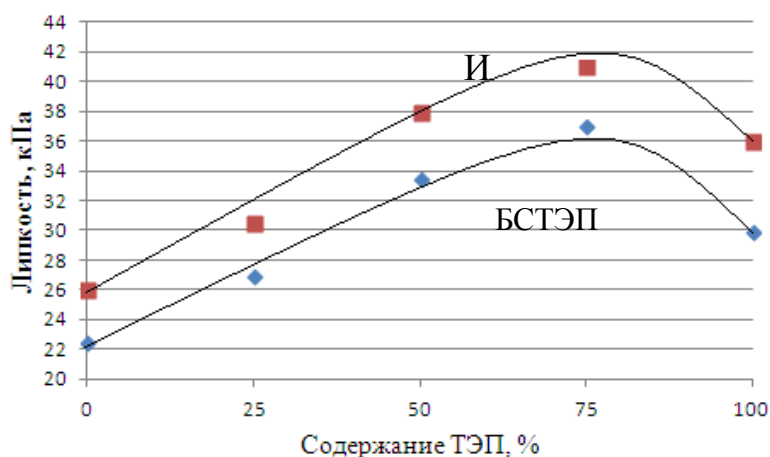


Рисунок 19. Зависимость липкости клеевой композиции от соотношения полиизобутилена и СТЭП, %.

Из рисунка 19 можно видеть, что липкость изменяется, проходя через максимум. Наибольшую липкость обеспечивает система с содержанием СТЭП 75%. Липкость в смеси Линейного/29 с Радиальным/30 так же проходит через максимум в составе с содержанием 75%.

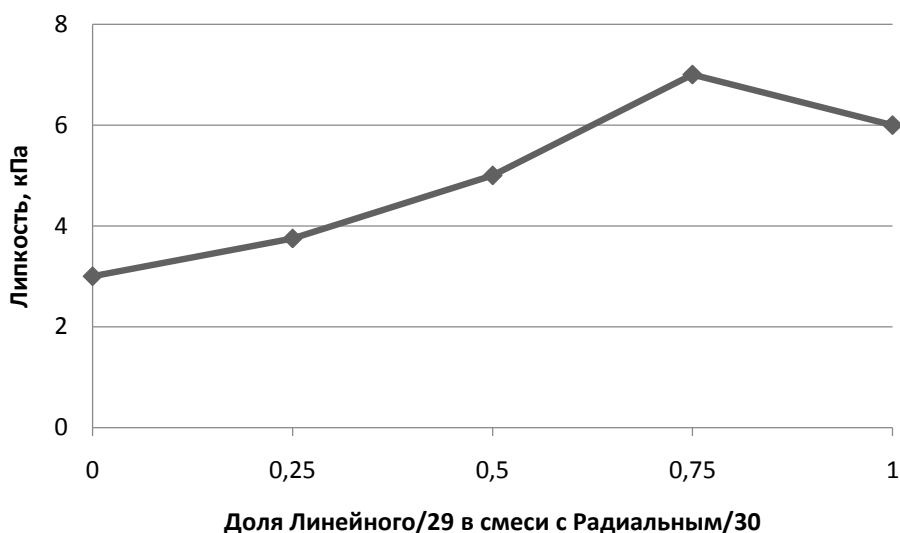


Рисунок 20. Зависимость липкости клеевой композиции от соотношения Линейного/29 в смеси с Радиальным/30, %.

Также видно, что система, содержащая линейный термоэластопласт с 29% связанного стирола (образец №3), обладает большей липкостью, однако такая композиция дороже, чем композиция, в состав которой входит бутадиен-стирольный радиальный СТЭП. Таким образом, для дальнейших исследований была выбрана система на основе смеси полиизобутилена ПИБ-118 и радиального бутадиен-стирольного в соотношении 25/75.

Как было сказано выше, полиизобутилен используют в клеях с «постоянной» липкостью в сочетании с веществами, повышающими липкость. В данном случае использовали сосновая канифоль. Были проведены испытания по определению прочности связи материала стелек с кожей, а также по определению липкости, результаты которых представлены на рисунке 21.

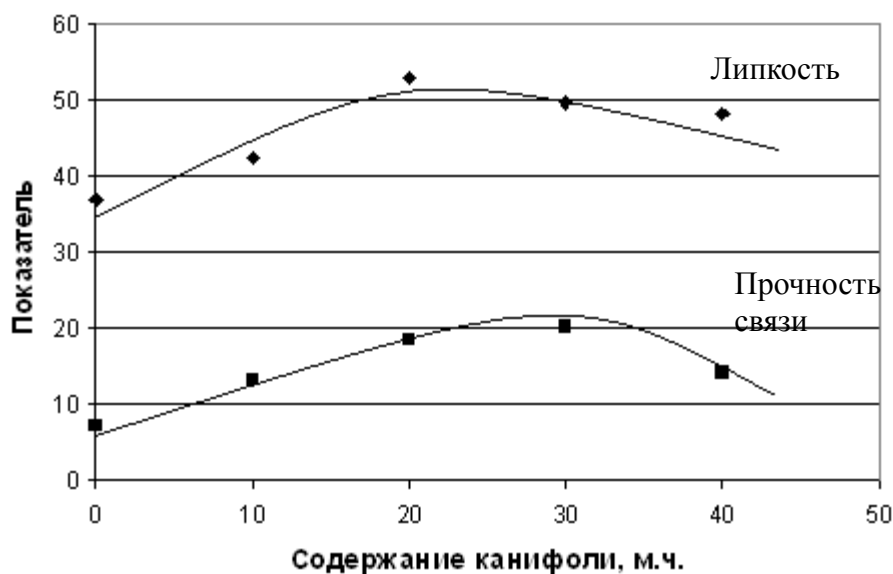


Рисунок 21. Зависимость липкости, кПа (1) и прочности связи, Н/м (2) от содержания канифоли. Субстрат – стелька /кожа.

Анализируя данные графики, можно выбрать оптимальное содержание канифоли – 20 м.ч. Прочность связи будет максимальна при содержании липкообразователя 30 м.ч., но при этом раствор не будет достаточно прозрачным, а при содержании канифоли 20 м.ч. прочность связи незначительно ниже, а прозрачность раствора удовлетворяет предъявляемым требованиям.

Одним из основных требований предъявляемым к данному клею является сохранение эксплуатационных характеристик после обработки водой. На рисунке 22 представлено влияние обработки водой на липкость клеевой композиции.

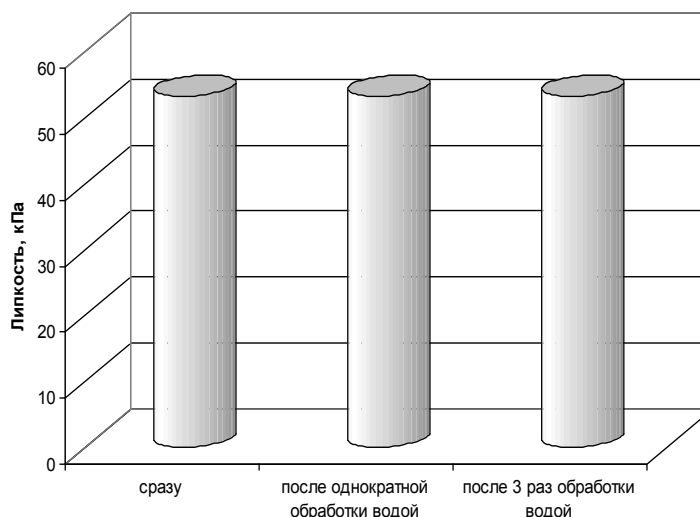


Рисунок 22. Влияние обработки водой на липкость клеевых композиций.

Как видно из рисунка 22 обработка водой никак не влияет на липкость клеевой пленки, следовательно, клеевая композиция отвечает предъявляемым требованиям.

Рекомендуемый состав клеевой композиции для создания липкого слоя представлен в таблице 24:

Таблица 24. Состав клеевой композиции для создания липкого слоя

Компонент	Содержание м.ч.
Радиальный/30%	75 м.ч.
ПИБ - 118	25 м.ч.
Канифоль	20 м.ч.

4. Заключение

Неизбежное вытеснение каучуковых клеев, особенно хлоропреновых, клеями на основе различных термоэластопластов, прежде всего СТЭП, этиленвинилацетатных и полиуретановых, будет способствовать дальнейшему расширению рынка термопластичных эластомеров. Анализ имеющихся на рынке марок СТЭП показал, что адгезионные СТЭП набирают все больший вес среди тех же полимеров для битумных вяжущих, ударопрочных пластиков, эластомерных компаундов и др.

СТЭП для клеев (включая клеи с постоянной липкостью), как правило, должен содержать более 30% стирола, иметь линейную структуру, показатель текучести расплава больше 10. Этот набор характеристик обеспечивает максимальные адгезионные свойства. Лучшие результаты показал линейный СТЭП с содержанием стирола 38%.

Как ранее было показано, в частности в работе Евтушенко В.А.[21], радиальные СТЭП могут использоваться в смеси с линейными, увеличивая в определенных соотношениях прочность связи «клеевая пленка-субстрат» и теплостойкость. Нами показано что смесь Линейного/38 и Радиального/30 увеличивают липкость на 16,7 % (Рисунок 20). С помощью методов физико-химического анализ, в частности термогравиметрический анализ и дифференциально-сканирующая калориметрия определены некоторые структурные характеристики исследуемых СТЭП. Также нами обнаружена корреляция между показателями ПТР и термостабильностью. Чем ниже ПТР тем выше термостабильность.

Как демонстрируют результаты температуры стеклования полибутадиеновой фазы, $T_{стПБ}$ составляет $-85--90$ °С. Наибольшие отличия в полученных значениях присущи показателю температуры стеклования полистирольной фазы. Для СТЭПов согласно полученным данным более высокая температура стеклования полистирольной фазы характерна для

линейного ТЭПа по сравнению с радиальными. На кривых ДСК расстеклование доменов было обнаружено при температурах около 100 °С для образца №2 и при 64 °С для радиального образца №1. Значения температуры стеклования для радиального образца существенно ниже по сравнению с обычными значениями исходного гомополимера (согласно [10, 7-11] $T_{стПС} = 85 \div 115$ °С в зависимости от ММ). Этот «понижающий эффект» в работах [6, 11] был интерпретирован как следствие преждевременных молекулярных движений в полистирольных доменах, вызванных сегментарной подвижностью макромолекул полибутадиенового блока. Для радиального образца №1 наблюдается самый низкий среди исследованных образцов температурный диапазон начала релаксационного перехода при размягчении ПС фазы, что может свидетельствовать не только о наличии межфазного слоя, но и об интенсивном взаимном проникновении блоков на границе раздела микрофаз ПБ-ПС.

Представленные образцы СТЭП предназначены для универсального применения, в том числе в адгезионных композициях, и обладают схожим комплексом свойств. Рецептуры мебельных клеев показали различные результаты, в частности, клеи в состав которых входила канифоль имели худшие адгезионные свойства.

Была проведена статистическая обработка результатов. Самым стабильным и лучшим по технологическим, адгезионным и эксплуатационным свойствам оказался Линейный/38.

Выводы

На основании результатов настоящей экспериментальной работы и анализа научно-технической литературы сделаны следующие выводы по применению представленных образцов СТЭП в адгезионных композициях различного назначения.

1. С помощью метода термогравиметрии установлена взаимосвязь между термостабильностью и пределом текучести расплава.

2. На основе результатов дифференциально-сканирующей калориметрии установлено следующий ряд изменения температуры стеклования стирольных блоков: Линейный/38 (73,1) < Линейный/40 (78,8) < Линейный/29 (87,4) < Линейный/30 (102,6).

3. Изучены технологические, адгезионные и эксплуатационные свойства различных клеев, применяемых в мебельной промышленности и для изготовления липких лент на основе исследованных образцов СТЭПов. Установлено, что наиболее высокие адгезионные показатели обеспечивают СТЭПы с содержанием стирола 38-40%.

4. Установлена корреляция между адгезионными свойствами клеев и температурой стеклования полистирольных блоков. Показано, что понижение температуры стеклования положительно отражается на изученных показателях липкого слоя.

5. Установлена взаимосвязь между определенной с помощью термогравиметрии термостойкостью и поведением адгезионных соединений в условиях повышенных температур.

6. На примере липкого слоя показано преимущество использования СТЭП разной структуры (линейных и радиальных) и обнаружены синергические эффекты увеличения их адгезионных свойств.

7. Проведена статистическая обработка полученных результатов и обнаружено преимущество по стабильности свойств у линейных полимеров с содержанием стирола 38-40%.

Список использованной литературы

1. Технология резины: Рецептуростроение и испытания / Под ред. Дж. С. Дика // Пер. с англ. под ред. Шершнева В.А. – СПб.: Научные основы и технологии, 2010. – 620 с.
2. Марк, Д. Каучук и резина. Наука и технология / Дж. Марк, Б. Эрман, Ф. Эйрич. // Пер. с англ. – Долгопрудный: ИД «Интеллект», 2011. – 768 с.
3. Холден, Д. Термоэластопласты / Д. Холден, Х.Р. Крихельдорф, Р.П. Куирк // Пер. с англ. 3-го издания под ред. Б.Л. Смирнова – СПб.: ЦОП «Профессия», 2011. – 720 с.
4. Ношей, А. Блок-сополимеры / А. Ношей, Мак-Грат Дж. // Пер. с англ. – М.: Мир, 1980. – 480 с.
5. Холден, Д. Термоэластопласты / Д. Холден, Х.Р. Крихельдорф, Р.П. Куирк // Пер. с англ. 3-го издания под ред. Б.Л. Смирнова – СПб.: ЦОП «Профессия», 2011. 720 с.
6. Берштейн В.А., Егоров В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. - Л.: Химия, 1990. - 256 с.
7. Аверко-Антонович И.Ю., Бикмуллин Р.Т. Методы исследования структуры и свойств полимеров . Учебное пособие. - Казань: КГТУ, 2002. 604 с.
8. Дорохова Т.Н., Люсова Л.Р., Попов А.А., Шибряева Л.С., Карпова С.Г. Исследование физико-химических свойств и структурных параметров диен-винилароматических термоэластопластов как полимерной основы адгезионных композиций // Клеи. Герметики. Технологии. 2012. № 2. - С. 22-26.
9. Дубина, С.И. Модифицированные битумные вяжущие и асфальтобетоны, устроенные на их основе. Структура и свойства полимер-

модифицированных вяжущих. / С.И. Дубина, В.Г. Никольский, Т.В Дударева // Автомобильные дороги. 2013. № 09 (982).

10. Adhesion Science and Engineering - 2. Surfaces, Chemistry and Applications : Ed. by M. Chaundhuri, A.V. Pocius. 2002. Elsevier. 1102p.

11. Роговина Л.З., Слонимский Г.Л. Структура и свойства блок-сополимеров их растворов. // Успехи химии. 1977. Т. XLVI, №10. С. 1871-1903.

12. Wei yrn Wang. Rheological and thermal study of triblock copolymers. Edmonton: Alberta, 1999. 308 p.

13. Spaans, RD; Muhammad, M; Williams, MC.(1999). Probing the interfacial region of microphase separated block copolymers by differential scanning calorimetry. Journal of Polymer Science Part B: Polymer physics. 1999. V. 37, №. 4. P. 267-274.

14. Термоэластопласты / Под ред. В.В. Моисеева // – М.: Химия, 1985. – 183 с.

15. Holden, G. Understanding Thermoplastic Elastomers/ G. Holden. 2000. Chapter 7. HansenPublishersMunich. 110 P.

16. Люсова, Л.Р. Физико-химические и технологические основы создания эластомерных клеевых композиций: дис...докт. техн. наук: 05.17.06: защищена 23.04.2007 / Люсова Людмила Ромуальдовна. М, 2007. – 250 с.

17. Дорохова, Т.Н. Рецептuroстроение клеев из бутадиен-стирольных термоэластопластов: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.06 / Дорохова Татьяна Николаевна. - Москва, 2012. - 142 с.

18. Филимонов, А.В. Адгезионные композиции на основе винилароматичеких термоэластопластов: дис...канд. техн. наук : 07.17.06: защищена 24.06.1996 / Филимонов Андрей Валентинович – М.,1996. – 124 с.

19. Наумова, Ю. А. Синергические системы растворителей для адгезионных композиций на основе хлоропреновых каучуков: дис...канд.

техн. наук : защищена 24.12.01 : утв.15.03.02 / Наумова Юлия Анатольевна. М, 2001. – 205с.

20. Кондратьев, А.Н. Исследование структурных изменений блок-сополимеров бутадиена со стиролом (термоэластопластов) на различных стадиях переработки в изделия: дис. канд. техн. наук. – М.: МИТХТ, 1973. – 130 с.

21. Евтушенко, В.А. Свойства клеевых композиций на основе термоэластопластов ДСТ-30-01 и ДСТ-30Р-01 / В.А. Евтушенко [и др.] // Каучук и резина. – 2010. – №4. – С. 29-31.

22. Котова, С.В. Промоторы адгезии для эластомерных клеевых композиций холодного отверждения / С.В.Котова Л.Р. Люсова, В.А. Глаголев, В.И. Букин, М.М. Смирнова // Промышленное использование эластомеров. -2009. - № 2-3. С. 9-11.

23. Филимонов, А.В. Исследование влияния модификатора на адгезионные свойства клеев из эластомеров / А.В. Филимонов, Л.Р. Люсова, В.А. Глаголев // Проблемы теоретической и экспериментальной химии: тез. докл. конф., Екатеринбург, январь 1993 г., УГУ, 1993. – С. 144.

24. Филимонов, А.В. Влияние смол и пластификаторов на адгезионные свойства клеев из ДСТ-30Р / А.В. Филимонов, Л.Р. Люсова, В.А. Глаголев, И.М. Агаянц // Каучук и резина. – 1997. – №1. – с. 22-24.

25. Каблов, В.Ф. Модификация эластичных клеевых составов и покрытий элементосодержащими промоторами адгезии / В.Ф. Каблов, С.Н. Бондаренко, Н.А. Кейбал. – Волгоград: ИУНЛ ВолгГТУ, 2010. – 238 с.

26. Моисеев В.В. Термоэластопласты / под ред. В.В. Моисеева. – М. : Химия, 1985. 183 с.

27. Рыженкова, А.Ю. Эластомерные композиционные материалы с «постоянной» липкостью : дис. канд. тех. наук : 05.17.06 / Рыженкова Анна Юрьевна. - Москва, 2013. 132 с.

28. Закирова, Л.Ю. Модифицированные гидроизоляционные термоэластопластичные материалы : автореф. дис. канд. тех. наук : 05.17.06 / Закирова Лариса Юрьевна. – Казань, 2005. 16 с.

29. В. Matsuo, T. Ueno, H. Horino, S. Chujo, H. Asai, Polymer. 1968. V. 9. P 425 -431.