

Применение СБС полимеров СИБУР в клеях

СИБУР

Партнеры для роста



История производства СБС СИБУР

1991

Первые тонны стандартных марок СБС

- Первое в стране производство СБС полимеров

- Производство стандартных и малотоннажных марок

35 тт

2013

Развитие применения в битумных сегментах

- Пуск в эксплуатацию нового производства СБС

- Увеличения объема производства стандартных марок

- Проактивная техническая поддержка продаж и продвижение продукции

85 тт

2020

Развитие различных направлений потребления. Расширение географии отгрузок

- Стабильное качество. Расширение марочного ассортимента для дорожного, кровельного, компаундного, клеевого сегментов

- Линия выделения для возможности производства низковязких марок. Применение более эффективных АО, сшивающих и опудривающих агентов различных типов

- Вектор на повышение экологичности и безопасности

- Развитие и модернизация лабораторного и исследовательского оборудования

135 тт

2021

Создание объединенной компании

- Дополнительные возможности для роста российской нефтегазохимической индустрии за счёт синергетического эффекта

135+30 тт

Центр «Эластомеры» Воронеж

научно-исследовательский центр по развитию марочного ассортимента каучуков и термоэластопластов



ОБОРУДОВАНИЕ

Центр оснащён необходимым оборудованием для синтеза каучуков и термоэластопластов, аналитического сопровождения данных процессов, анализа характеристик полученных продуктов и оценки потребительских свойств



ВОЗМОЖНОСТИ

 Разработка новых продуктов, технологий, аналитических методик, рецептур испытаний, рецептур конечных изделий, развитие марочного ассортимента

 Углубленный анализ и испытания эластомеров, аттестация сырья и материалов для процессов получения: СКД-НД, ДСТ, СБС, ДССК, СКС

 Intellectual property

 Масштабирование разрабатываемых технологических процессов

 Бенчмарк и премаркетинг

От разработки до внедрения и применения



Исследование

- Новые марки
- Техподдержка производства и оптимизация
- Инновационные идеи и продукты



Аналитика

- Аналитический сервис для СИБУР
- Аттестация нового сырья и материалов



Продуктовые решения

- Решения для клиентов
- Сопровождение пилотных испытаний у клиента
- Расширение областей применения продукции



Внедрение в производство

- Новые продукты и марки: ОПВ и масштабирование
- Оптимизация производства

Применение СБС в рецептурах клеев

Клеи для гигиены



Клеи для асептической упаковки



Клеи для мебели

Бытовые клеи



Липкие ленты и этикетки



Клеи для полиграфии

Клеи для кругового этикетирования



Базовые требования по сегментам

Сегмент

Липкие ленты и самоклеящиеся этикетки:

- Контролируемый уровень адгезии и липкости в зависимости от применения
- Вязкость зависит от способа нанесения
- Морозостойкость (опционально)



Круговое этикетирование бутылок:

- Низкая вязкость для нанесения распылением
- Низкая рабочая температура (БОПП-плёнка плавится примерно при 160 °C)
- Высокая устойчивость к сдвигу (бутылки с газированными напитками могут расширяться)



Сегмент

Гигиена – конструкционный клей и общие требования:

- Вязкость зависит от способа нанесения
- Высокая когезия
- Термостойкость (сохранение свойств при температуре тела)
- Высокая адгезия
- Высокая эластичность



Гигиена – позиционный клей:

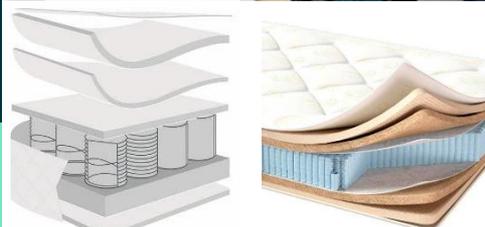
- Низкая вязкость
- Отсутствие пятен (миграции масла) и переноса клея на ткань
- Контролируемый уровень адгезии к различным тканям

Базовые требования по сегментам

Сегмент

Растворный клей для мебели (обивка, поролон):

- Низкая вязкость для нанесения распылением
- Высокая адгезия
- Эластичность
- Длинное открытое время
- Негорючесть (опционально)



Клей-расплав для мебели (межслоевое склеивание матрасов):

- Высокая адгезия
- Низкая вязкость для нанесения распылением
- Эластичность
- Высокая липкость



Сегмент

Полиграфия – проклейка корешка:

- Эластичность
- Отсутствие остаточной липкости
- Отсутствие усадки



Асептическая упаковка – приклейка крышки:

- Отсутствие остаточной липкости
- Высокая адгезия к полиэтилену (сложная поверхность)



Клеевая лаборатория

ПОДГОТОВКА ОБРАЗЦОВ

- Верхнеприводные мешалки IKA
- Лабораторный шейкер
- Ламинатор
- Прибор для прикатывания образцов
- Станок с дисковыми ножами для резки образцов

- Приготовление модельных рецептур клеев
- Разработка рецептур с учетом требований клиента
- Подготовка образцов для испытаний

ОЦЕНКА ТЕХНОЛОГИЧНОСТИ РЕЦЕПТУРЫ

- Ротационный вискозиметр Брукфильда DV2T
- Вискозиметр ВЗ-246
- Прибор «Кольцо и шар»
- Модульный реометр Anton Paar MCR302

- Оценка динамической вязкости в широком диапазоне температур и скоростей сдвига
- Оценка температуры размягчения композиции

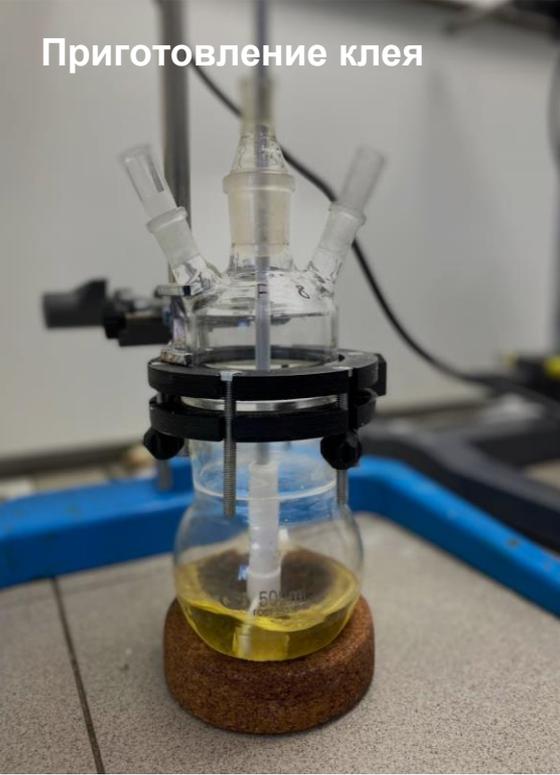
ОЦЕНКА ПОТРЕБИТЕЛЬСКИХ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

- Адгезионные характеристики клеев с остаточной липкостью по стандартным методикам PSTC:
 - Адгезия при отслаивании под углом 180°
 - Температура потери адгезии (SAFT)
 - Петлевая липкость
 - Липкость по методу катящегося шара (RBT)
 - Сопротивление статическому сдвигу
- Прочность на сдвиг
- Прочности при расслаивании
- Термическое старение

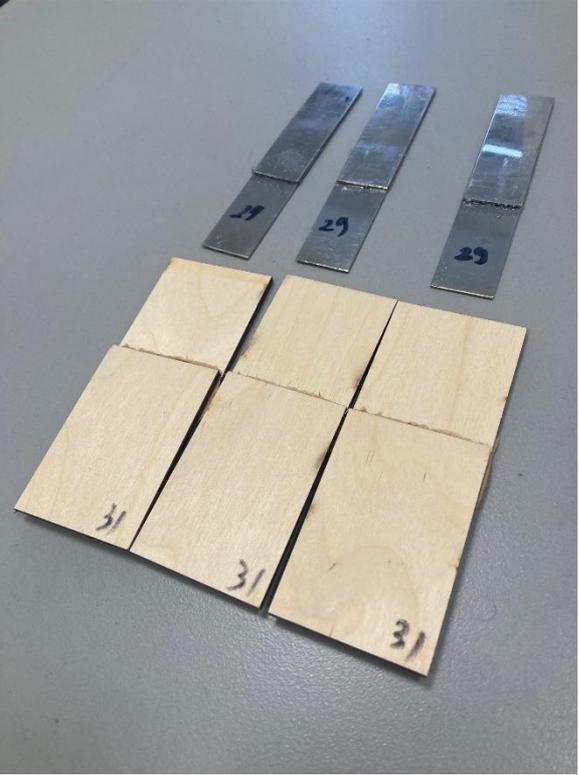
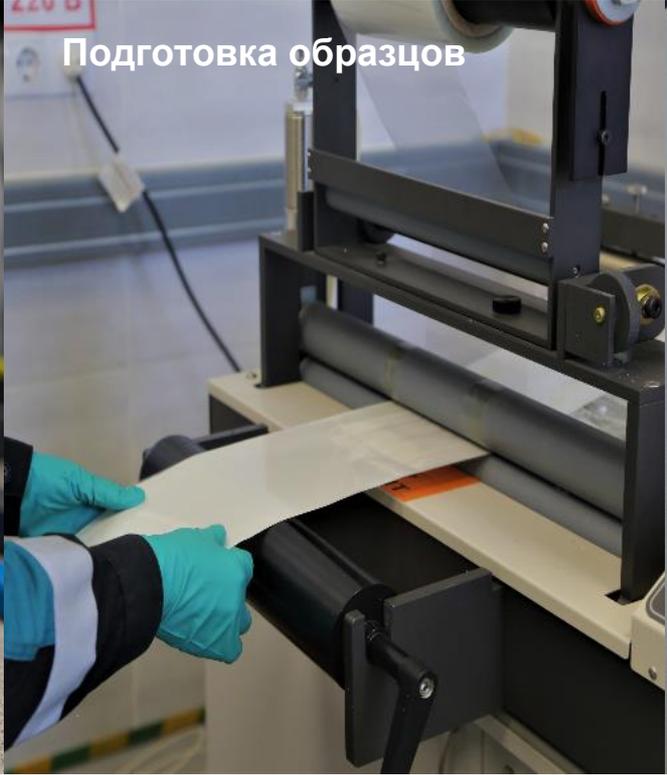
- Оценка адгезионных и когезионных свойств клеевых композиций
- Оценка термостойкости клеевых композиций

Клеевая лаборатория

Приготовление клея

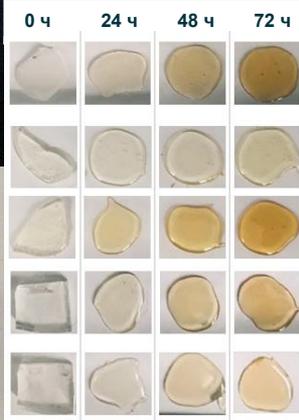
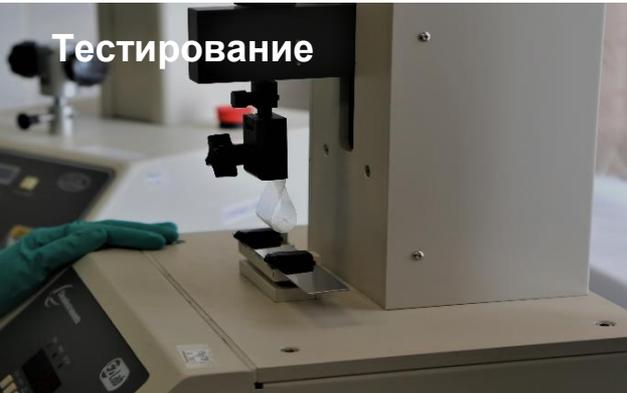


Подготовка образцов



Клеевая лаборатория

Тестирование



Клеевые марки СБС

Марка	Содержание связанного стирола, %	Содержание диблок-сополимера, %	ПТР, 190 °C/5 кг, г/10 мин	Динамическая вязкость при 25°C, 25% р-р в толуоле, мПа·с	Основные области применения
СБС Л 7322	27,5 – 30,5	12 – 22	3 – 9	~1 300	Клеи-расплавы: <ul style="list-style-type: none"> • для гигиены • для асептической упаковки • для липких лент и этикеток • для полиграфии Сертифицирован для пищевой промышленности и гигиены
СБС Л 7417	36 – 38	65 – 75	16 – 25	~400	Клеи-расплавы: <ul style="list-style-type: none"> • для межслоевой склейки матрасов • для липких лент и этикеток Модификация адгезионной прочности
СБС Л 7420	38,5 – 41,5	0	4 – 10	~550	<ul style="list-style-type: none"> • Клеи-расплавы для липких лент и этикеток • Клеи-расплавы для гигиены Сертифицирован для пищевой промышленности и гигиены
СБС Л 30-01	28,5 – 31,5	14 – 18	<1	~4 000	<ul style="list-style-type: none"> • Растворные клеи для мебели • Модификация когезионной прочности и вязкости в клеях-расплавах
СБС Р 30-00	28,5 – 31,5	14 – 18	<1	~30 000	



Все клеевые марки производятся без использования потенциально канцерогенного антиоксиданта ВНТ

Базовые составы клеев на основе СБС полимеров

Клеи-расплавы

Компонент	Содержание %	Функция
Полимер СБС	15~35	Обеспечивает когезионную прочность, задает уровень адгезионных и реологических характеристик
Агент липкости (синтетическая или природная смола)	40~65	Обеспечивает липкость клея, регулирует уровень адгезии и горячую липкость
Минеральное масло	10~30	Снижает вязкость клеевой композиции, регулирует горячую липкость
Воски	0~20	Снижает вязкость и липкость клеевой композиции, регулирует температуру размягчения клея, открытое время и время схватывания
Антиоксидант	0,5~1,5	Обеспечивает стабильность клеевой композиции во время ее приготовления, нанесения и эксплуатации

Растворные клеи

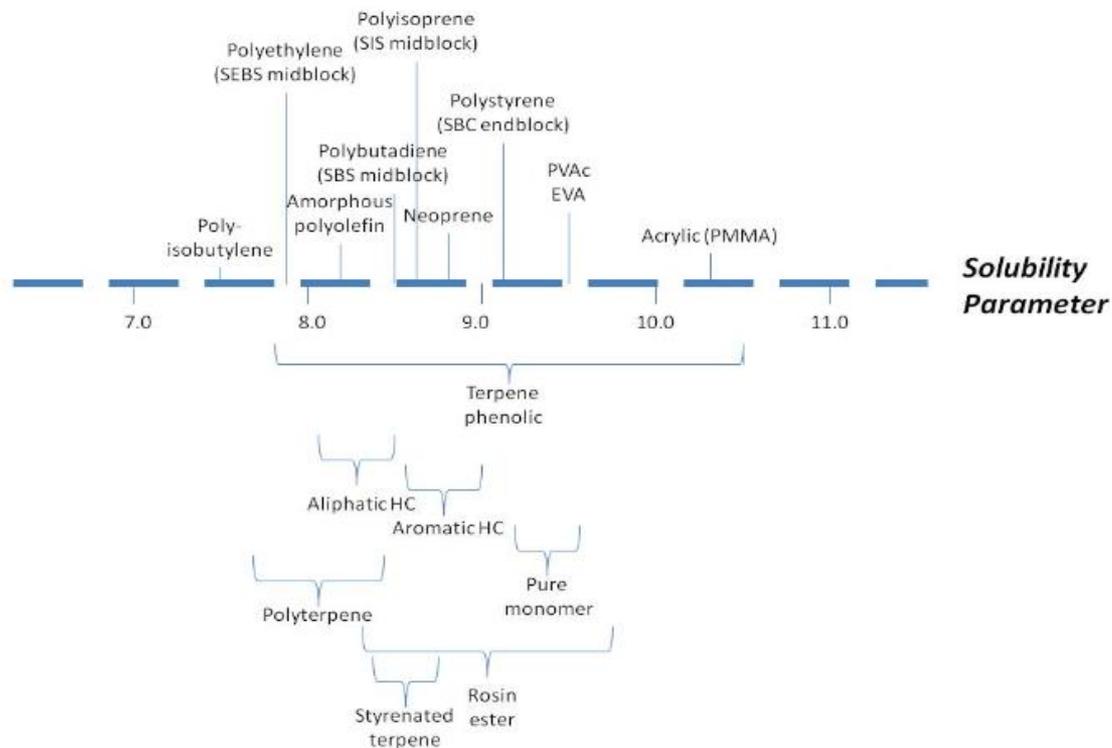
Компонент	Содержание %	Функция
Полимер СБС	10~30	Обеспечивает когезионную прочность, задает уровень адгезионных и реологических характеристик.
Агент липкости (синтетическая или природная смола)	20~40	Обеспечивает липкость клея, регулирует уровень адгезии
Растворитель	40~70	Снижает вязкость клеевой композиции, регулирует когезионные и адгезионные характеристики, регулирует открытое время и время схватывания, обеспечивает негорючесть (по необходимости)
Антиоксидант	0,5~1,5	Обеспечивает стабильность клеевой композиции во время ее приготовления, нанесения и эксплуатации

Компоненты клея на основе СБС полимера



Компонент	Критерии выбора компонента
Агент липкости (синтетическая или природная смола)	Наиболее совместимы с СБС смолы С5/С9, С9, канифоль и эфиры канифоли (ПЭК, ГЭК), терпеновые смолы
Минеральное масло	Полностью не растворим в концевом блоке, смешивается в среднем блоке, имеет низкую стоимость, малую вязкость, минимальное количество ароматической фракции
Воски	Выбор по кристалличности (%), температуре плавления, молекулярной массе
Антиоксидант	Первичные и/или вторичные антиоксиданты
Наполнители	Размер части <5 мкм, высокая удельная поверхность, оптимальное соотношение

Параметр растворимости



Solubility parameters for base polymers and tackifiers

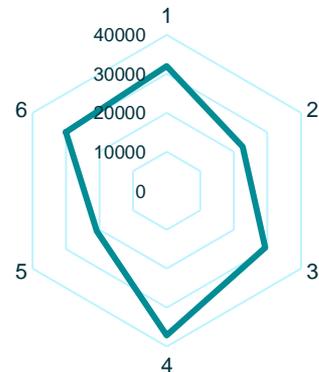
СБС Л 7322: Модификация характеристик заменой смол

МОДЕЛЬНАЯ РЕЦЕПТУРА КЛЕЯ-РАСПЛАВА, PNR

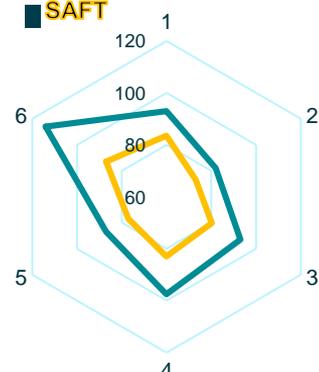
СБС Л 7322	100
Смола	150
Парафин-нафтовое масло	50
Антиоксидант	2

№1	№2	№3	№4	№5	№6
150		90	70	120	Циклоалифатическая модифицированная ароматикой, $T_p \sim 100^\circ\text{C}$ (SU400)
	150				C5, модифицированная C9, $T_p \sim 100^\circ\text{C}$ (Bitoner TR100)
		60			Циклоалифатическая, модифицированная ароматикой, $T_p \sim 118^\circ\text{C}$ (5615)
			80		Ароматическая, $T_p \sim 120^\circ\text{C}$ (H120)
				30	Политерпеновая, $T_k \sim 20^\circ\text{C}$
				150	Политерпеновая, $T_p \sim 115^\circ\text{C}$

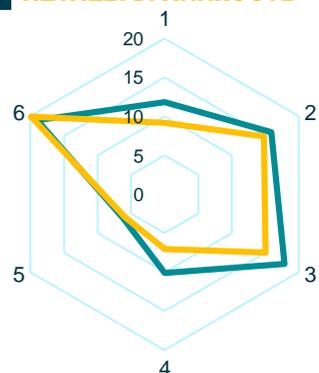
ВЯЗКОСТЬ ПРИ 150 °С



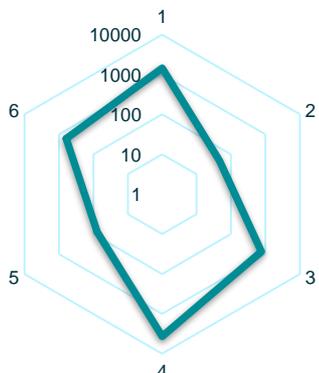
ТЕМПЕРАТУРА РАЗМЯГЧЕНИЯ
SAFT



ПРОЧНОСТЬ ПРИ ОТСЛАИВАНИИ, 180°
ПЕТЛЕВАЯ ЛИПКОСТЬ

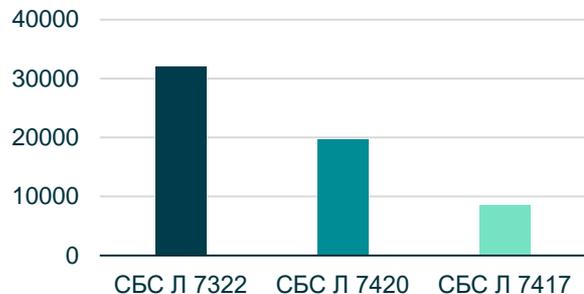


СОПРОТИВЛЕНИЕ СДВИГУ

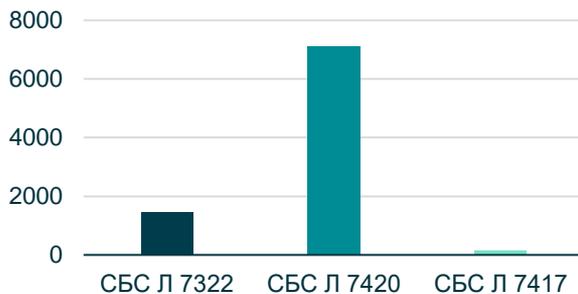


Сравнение марок в модельных рецептурах

ДИНАМИЧЕСКАЯ ВЯЗКОСТЬ ПРИ 150 °С,
мПа·с



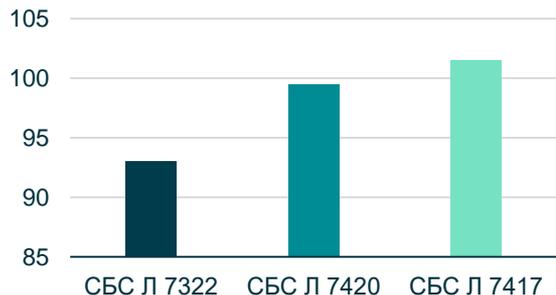
СОПРОТИВЛЕНИЕ СТАТИЧЕСКОЙ
НАГРУЗКЕ, мин (сталь, 50 °С)



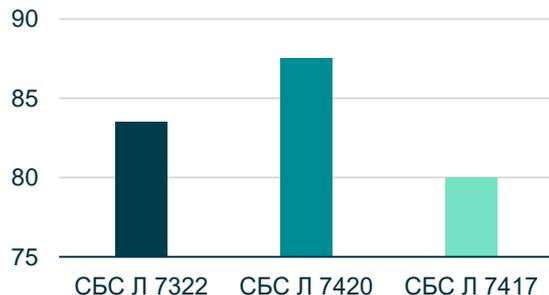
МОДЕЛЬНАЯ РЕЦЕПТУРА КЛЕЯ-РАСПЛАВА,
РНР

СБС	100
Нефтеполимерная смола С5/С9	150
Парафин-нафтовое масло	50
Антиоксидант	2

ТЕМПЕРАТУРА РАЗМЯГЧЕНИЯ, °С



SAFT (СТАЛЬ), °С



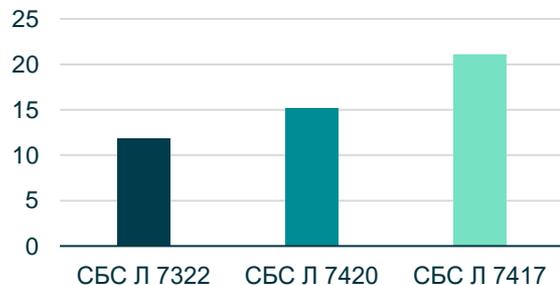
- ✓ Вязкость клея определяется ПТР и молекулярной массой полимера

- ✓ Температура размягчения композиции зависит от вязкости и содержания связанного стирола, однако на термостойкость клеевого соединения влияет также содержание диблок-сополимера

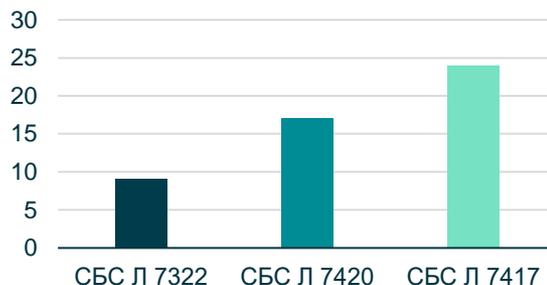
- ✓ Прямой корреляции между температурой размягчения и SAFT нет

Сравнение марок в модельных рецептурах

ПРОЧНОСТЬ ПРИ ОТСЛАИВАНИИ 180°, Н/дюйм (сталь)



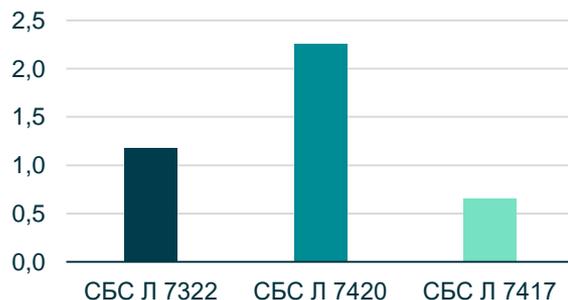
ПЕТЛЕВАЯ ЛИПКОСТЬ, Н (сталь)



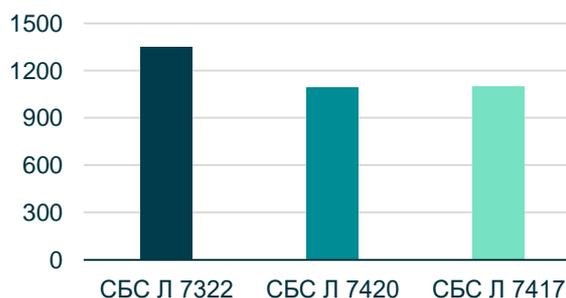
МОДЕЛЬНАЯ РЕЦЕПТУРА КЛЕЯ-РАСПЛАВА, PNR

СБС	100
Нефтеполимерная смола C5/C9	150
Парафин-нафthenовое масло	50
Антиоксидант	2

ПРОЧНОСТЬ ПРИ РАСТЯЖЕНИИ, МПа



РАСТЯЖЕНИЕ ПРИ РАЗРЫВЕ, %



✓ Баланс когезионной прочности и адгезионной способности клея определяется содержанием связанного стирола и диблок-сополимера в СБС

✓ «Холодная» адгезия и липкость в большинстве случаев коррелируют напрямую

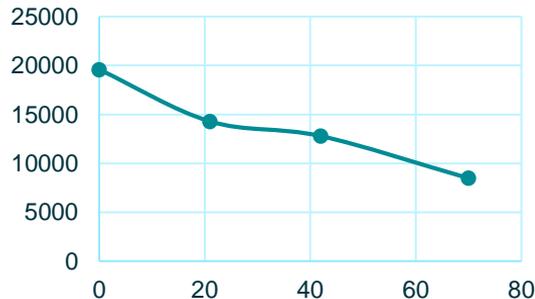
✓ Содержание связанного стирола и диблок-сополимера в СБС влияют на когезионную прочность и эластичность клеевой композиции

Влияние полимера: Адгезия, липкость

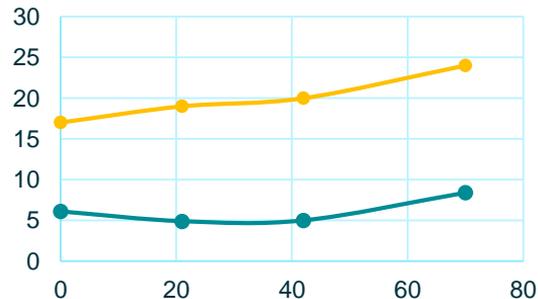
	№1	№2	№3	№4
Общее содержание диблок-сополимера	0	21	42	70
СБС Л 7420	33	23	13	0
СБС Л 7417	0	10	20	33
Вязкость	19600	14300	12800	8500
Адгезия	6,1	4,9	5,0	8,4
Липкость	17	19	20	24
Статический сдвиг	7100	1350	970	140

Компонент	PHR
СБС	100
НПС	150
Минеральное масло	50
Стабилизатор	2

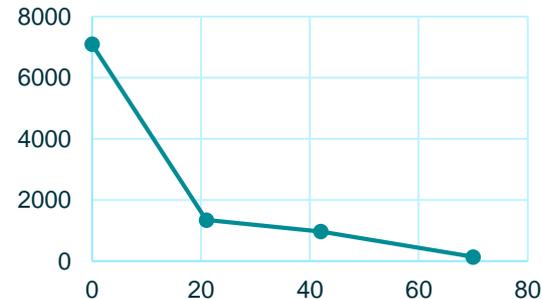
Вязкость



Адгезия / липкость

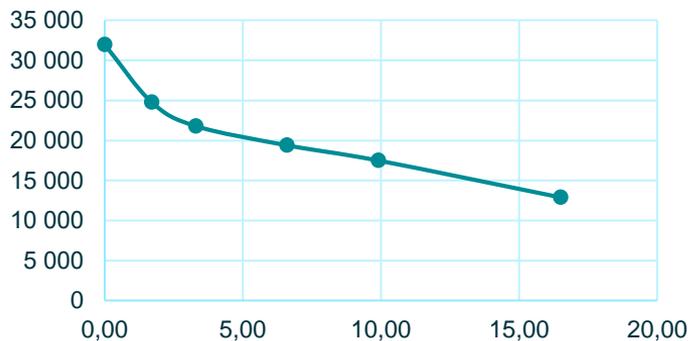


Статический сдвиг

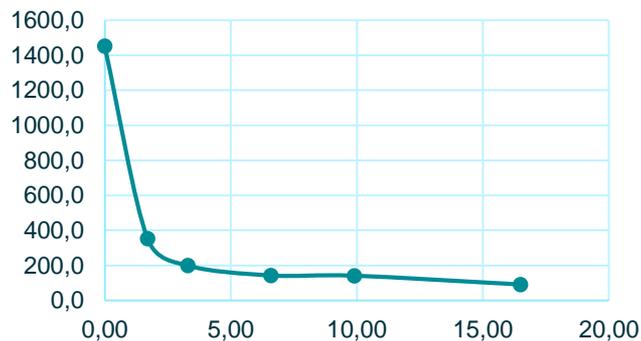


Влияние пластификатора (масло/воск)

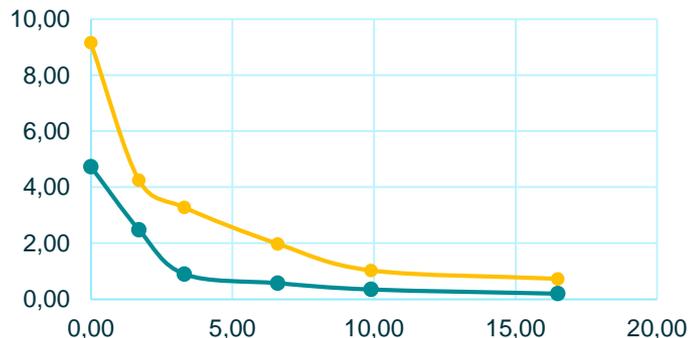
Вязкость



Статический сдвиг



Адгезия / липкость



Компонент	PHR
СБС Л 7322	100
Смола	150
Минеральное масло	50~0
Парафин	0~50
Стабилизатор	2



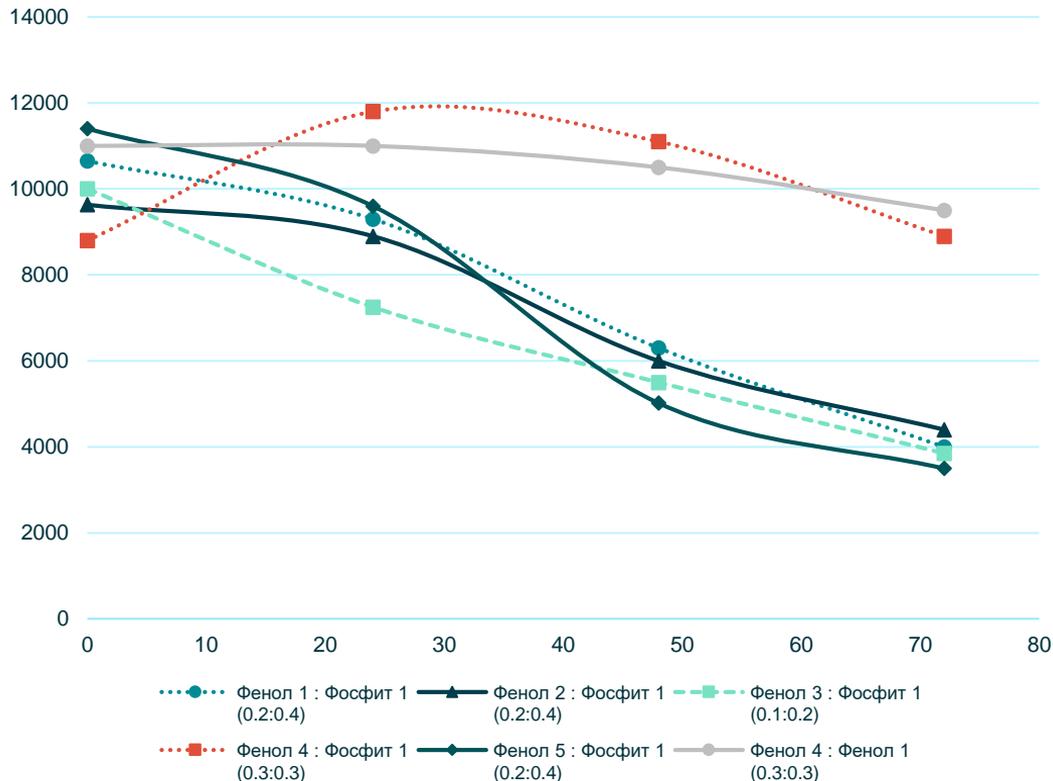
Выбор антиоксиданта: изменение цвета

Компонент	PHR
СБС Л 7322	100
Углеводородная смола С5/С9	150
Парафин-нафтенное масло	50
Антиоксидант	2

	Фенол 1 Фосфит 1 (0.2:0.4)	Фенол 2 Фосфит 1 (0.2:0.4)	Фенол 2 Фосфит 1 (0.3:0.4)	Фенол 3 Фосфит 1 (0.1:0.2)	Фенол 4 (0.3)	Фенол 4 Фосфит 1 (0.3:0.3)	Фенол 4 Фенол 1 (0.3:0.3)	Фенол 5 Фосфит 1 (0.2:0.4)	Фенол 5 (0.4)
0 ч									
24 ч (177 °С)									
48 ч (177 °С)									
72 ч (177 °С)									

Сравнение антиоксидантов

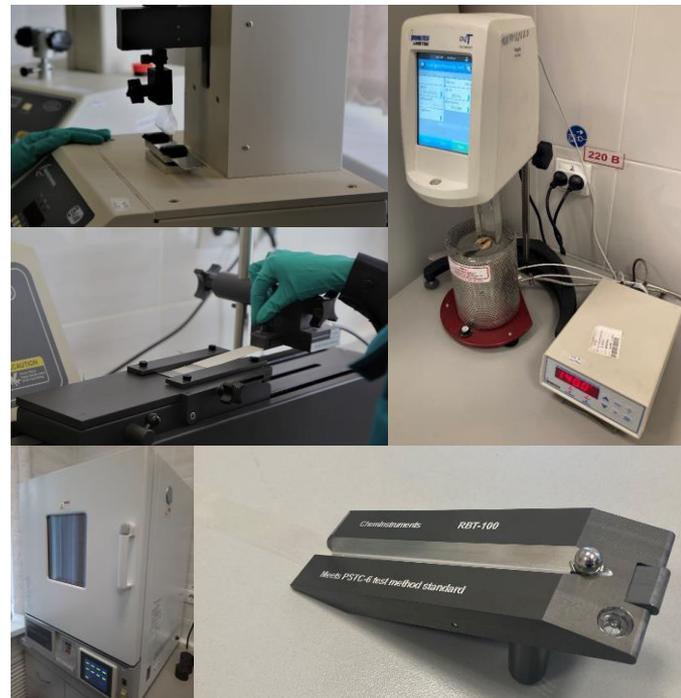
ВЯЗКОСТЬ ПРИ 177 °С / ЧАСЫ



	Изменение вязкости от начальной, %		
	24 ч	48 ч	72 ч
Фенол 1 : Фосфит 1 (0.2:0.4)	-13	-41	-62
Фенол 2 : Фосфит 1 (0.2:0.4)	-8	-38	-54
Фенол 3 : Фосфит 1 (0.1:0.2)	-7	-23	-41
Фенол 4 : Фосфит 1 (0.3:0.3)	+34	+26	+1
Фенол 4 : Фенол 1 (0.3:0.3)	0	-5	-14
Фенол 5 : Фосфит 1 (0.2:0.4)	-16	-56	-69

Основные параметры и методы тестирования клеевой композиции

Параметр	Функция
Липкость	Способность клея мгновенно образовывать соединение при контакте с субстратом
Пиллинговая адгезия	Сила, требуемая для удаления липкой ленты с тестовой панели или собственной подложки под определённым углом при заданной скорости
Статический сдвиг	Сложное эксплуатационное свойство, связанное непосредственно с адгезией к подложке, вязкостью клея и когезионной прочностью, когда к подложке прикладывается определенное усилие параллельно склеиваемой поверхности.
Температура потери адгезии	Температура, при которой клей начинает течь, когда связанная система, состоящая из клейкой ленты, приклеенной к металлической подложке, и определенного веса, подвешенного к ленте, подвергается постепенному нагреву в закрытой печи.
Температура размягчения	Температура, при которой специфическая клейкая масса начинает течь при постоянном удельном весе при постепенном нагревании, погруженная в ванну с глицерином или смеси глицерин/вода



Методики тестирования клеевой композиции

Наименование показателя	Методика измерения
Динамическая вязкость при 140 °С, сП	ASTM D3236
Температура размягчения, °С	ASTM D36 / D36M
Температура потери адгезии, °С (груз 1 кг)	ASTM D 4498
Пиллинговая адгезия 180 °, Н/10, сталь	ASTM D 3330M-02
Статический сдвиг, мин (груз 1 кг)	ASTM D 3654-02
Тип отрыва	качественно
Петлевая липкость, Н	ASTM D 6195-03
Липкость по методу «катящегося шарика», мм	PSTC 6

PSTC - The Pressure Sensitive Tape Council (USA)
FINAT - Fédération INternationale des fabricants et transformateurs d'Adhésifs et Thermocollants sur papiers et autres supports (EUR)
ASTM - American Society for Testing and Materials (USA)



Контакты



**Астахов Кирилл
Юрьевич**

Ведущий специалист,
Служба развития применений
ТЭП

astakhovkyu@vsk.sibur.ru

+7 473 220 6868, 7681



**Воробьева Юлия
Михайловна**

Эксперт,
Служба развития применений
ТЭП

vorobevayum@vsk.sibur.ru

+7 473 220 6868,7680

СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ