

ПОЛИМЕРНЫЕ ВАЛЬЦЕНАТЫ ДЛЯ КЛЕЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ

В.А. Петросян

Общественная благотворительная организация "Нои Завакнер"

Полимерные композиты с адгезивными свойствами являются одной из наиболее востребованных областей практического применения для совмещенного механоклеевого метода восстановления деталей машин из полимерных материалов в трансплантологии, в стоматологии и др. С целью модификации полимерных композитов с приданием им адгезивных свойств в представленной работе используется метод совместного вальцевания диеновых каучуков с добавками небольших количеств (0,05...1,00 масс. %) комплексов амид-бром. Показано, что совместное пластифицирование диеновых полимеров с комплексами амид-бром на механических вальцах приводит к образованию частично модифицированных продуктов - вальценатов.

Ключевые слова: вальценат, полимераналоговое превращение, адгезия, клеевые композиции, ИК спектроскопия.

Введение. В настоящее время используются различные подходы к синтезу и модификации композитов с адгезивными свойствами. В докладе А.А. Берлина [1] на Шестой Всероссийской Каргинской конференции был проведен глубокий анализ имеющихся методов и путей получения конструктивных полимерных композитов и перспектив их синтеза, в том числе композитов с адгезивными свойствами. В синтезе конструктивных полимерных композитов особое место занимают как процессы с варьированием исходных компонентов получаемых продуктов, так и режимы и техника их получения [2-4].

В представленной работе предлагается метод совместного вальцевания исходных компонентов получаемого композита.

Продукты совместного вальцевания (вальценаты) диеновых каучуков с синтезированными ранее нами небольшими количествами (0,05...1,00 масс. %) комплексов амид-бром [5,6] вследствие происходящего гетерогенно полимераналогового превращения частично модифицируются, приобретая адгезионно-активные функциональные группы [7].

Нами получены и изучены свойства вальценатов на основе хлоропреновых, бутадиеновых, бутадиенстирольных, бутадиеннитрильных, бутадиенвинил-

пиридиновых, бутадиенакрилонитрилвинилпиридиновых каучуков и диен-стирольных термоэластопластов.

Можно предположить, что аналогично гомогенному взаимодействию комплексов с ненасыщенными полимерами в макромолекулах продуктов-вальценов, образуются бромиммониевые группы, которые под воздействием различных факторов (температура, влага и др.) вследствие полимераналоговых превращений могут превратиться в другие более стабильные функциональные группы (формильные, бромидные и др.) [8,9].

Результаты исследования и их обсуждение. ИК спектроскопические исследования показали, что в продуктах вальцевания отсутствуют поглощения в областях 2445 и 2785 см^{-1} , характеризующие иммониевые группы.

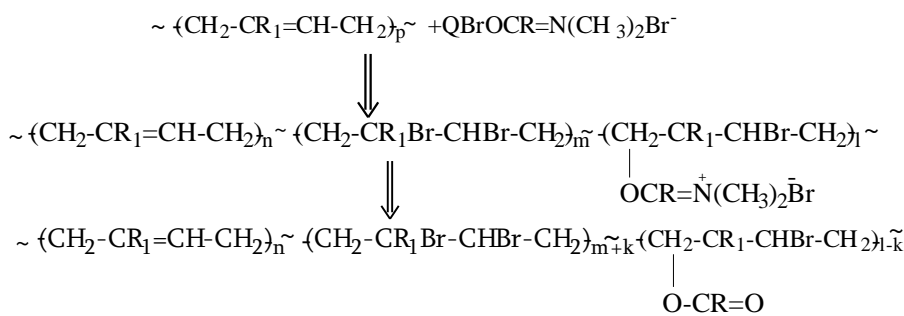
В спектрах присутствуют сильные поглощения в областях 1170 и 1725 см^{-1} , что свидетельствует о превращении бромиммониевых групп в формокси с участием влажности окружающей среды и бромидных под воздействием температуры [8].

Для образования $1 \text{ мол. } \%$ звеньев с формильными группами в условиях проведения вальцевания достаточно присутствия всего $0,01\%$ H_2O .

Известно, что даже незначительное присутствие формильных групп в макромолекулах обеспечивает сильные поглощения в их ИК спектрах в области $1720 \dots 1740 \text{ см}^{-1}$.

Обнаруживается также сильное поглощение в области 1667 см^{-1} , соответствующее $-\text{CON}=\text{}$ группам исходного амида. Последнее появляется вследствие разложения иммониевых групп. После откачки вальценов под глубоким вакуумом в течение нескольких суток в спектрах продуктов поглощения в области 1667 см^{-1} полностью исчезают.

Вышеизложенное позволяет представить процесс образования вальценов в виде следующей схемы:



где $\text{R}=\text{H}, \text{CH}_3$; $\text{R}_1=\text{H}, \text{CH}_3, \text{Cl}$; $\text{Q} \leq 0,01\text{P}$; $\text{P} = \text{п} + \text{m} + 1 = 100$.

Для полихлоропрена и полибутадиена - P=100, бутадиенстирольного каучука марки СКС-30 - P=86,7, бутадиенстирольного термоэластопласта марки ДСТ-30 - P=81,8, бутадиеннитрильного каучука марки СКН-26 - P=73,3, бутадиеннитрильного каучука марки СКН-40 - P=60,0 и т.д. и показывает количество диеновых звеньев в сегменте исходного полимера, состоящего из 100 звеньев. В схеме пропущены элементарные звенья сомономеров, не участвующие в реакциях.

Введение вальценатов в клеевые композиции взамен исходных каучуков приводит к значительному, а в некоторых случаях - резкому улучшению адгезионных свойств последних.

В табл. 1 и 2 приводятся конкретные примеры использования вальценатов в известных клеевых композициях.

Таблица 1

Состав известных и предлагаемых клеевых композиций

Состав клеевых композиций, масс. %	Известные клеи		Предлагаемые клеи	
	1	2	3	4
Вальценат на основе полихлоропрена и комплекса диметил ацетамид-Br ₂	-	-	12,3	-
Вальценат на основе эластомера ГЭН-150(В) и комплекса пиперидилацетамид- Br ₂	-	-	-	6,0
Полихлоропрен	9,1	-	-	-
Эластомер ГЭ Н -150(В)	-	5,7	-	-
Эпоксидная смола ЭД-20	2,3	63,9	-	63,9
Фенолформальдегидная смола	7,5	-	9,7	-
Хлорнаирит	6,8	-	4,1	-
Сополимер винилацетата с винилпирролидоном (ВАП)	1,0	-	-	-
Магния окись	0,7	-	1,0	-
Диаллилфталат	-	14,4	-	14,2
Асбест	-	6,4	-	6,3
Метафенилендиамин	-	9,6	-	9,6
Смесь растворителей	72,6	-	72,9	-

Таблица 2

Свойства известных и предлагаемых композиций

Прочностные характеристики клеевых композиций в различных химических средах		Известные клеи		Предлагаемые клеи	
		1	2	3	4
Предел прочности при сдвиге, $кГС/см^2$, материалы:	нерж. сталь	-	193,0	-	271,3
	полистирол	13,5	-	14,9	-
	стекло	15,5	-	16,7	-
	полистирол-дерево	11,2	-	13,4	-
	полистирол-металл	13,0	-	14,5	-
	вода 20°C* ¹	13,0	-	14,6	-
Предел прочности при сдвиге, $кГС/см^2$, после выдерживания в следующих средах:	воздух, 72ч	13,0	-	14,6	-
	-30°C* ¹	-	145,5	-	187,4
	10% NaOH, 250ч, 20°C * *	-	145,5	-	187,4
	уксусная кислота, 250 ч 20°C	-	130,0	-	162,1
	90°C	-	110,0	-	141,8
	Этилацетат 250 ч, 20°C* ¹	-	140,0	-	259,3
Ацетон, 250 ч, 20°C **	-	145,0	-	267,5	

* Материалы: полистирол - стекло

** Материалы: нерж. сталь - нерж. сталь

Представленный известный клей 1 предназначен для приклеивания полистирола к различным материалам: стеклу, металлу, дереву, окрашенной поверхности, штукатурке [10]. Модифицирование этого клея введением вальцената взамен полихлоропрена с исключением малодоступных и сравнительно дорогостоящих компонентов (сополимер ВАП, ЭД-20) из состава, как видно, заметно улучшает адгезионные качества клея. Повышается также его атмосферостойкость.

Модифицированный клей можно применять также для склеивания полимерных подошвенных материалов с натуральной и искусственной кожей,

металлов, тканей в качестве связующего в изготовлении теплоизоляционных материалов.

Клей 2 предназначен для ремонта химического оборудования взамен сварки. Из данных табл. 2 можно заключить, что замена эластомера ГЭН - 150 (В) его вальценатом приводит к резкому улучшению как прочностных показателей клея, так и его химической стойкости в различных агрессивных средах.

Заменой метафенилендиамина отвердителем холодного отверждения УП-583 (режим отверждения 12...20 час при 25 °С) модифицированный клей заметно снижает прочностные показатели (предел прочности при сдвиге - 180,0 $\text{кгС} / \text{см}^2$) и химстойкость (предел прочности при сдвиге после выдерживания при 20°С, 250 ч в 10 % NaOH - 127, 2 $\text{кгС} / \text{см}^2$, в этилацетате - 130,0 $\text{кгС} / \text{см}^2$ и т.д.). Клей сохраняет работоспособность в таких средах, как соляная кислота, щелочи, формальдегид, вода и различные органические растворители. Не работоспособен в уксусной кислоте.

Заключение. Совместное вальцевание ненасыщенных полимеров с комплексами дизамещенный амид карбоновой кислоты-бром приводит к гетерогенному взаимодействию последних с образованием модифицированных продуктов (вальценаты) с улучшенными адгезионными свойствами. Введение вальценатов в клеевые композиции взамен исходных каучуков приводит к значительному, а в некоторых случаях - резкому улучшению прочностных показателей последних.

Литература

1. **Берлин А.А.** Некоторые перспективы развития полимерных конструкционных материалов // Шестая Всероссийская Каргинская конференция “Полимеры – 2014”, 27 января - 31 января 2014 г.- М., 2014. - С. 31-36.
2. Патент на изобретение №2298568 bd.patent.su/2298000-2298999/pat/servlet/servlet4b8c.html.
3. **Ташлыков И.С., Верес О.Г.** Элементный состав поверхности и объема резин на основе бутадиеннитрильных каучуков // Каучук и резина.- 2007. - N 1. - С. 11-14.
4. **Гильманов Х.Х.** Модификация бутилкаучука // Каучук и резина. – 2007. – N 2. - С. 15-16.
5. О комплексах диметилформаида и диметилацетаида с бромом / **В.А. Петросян, С.Г. Мирзаханян, Ш.А. Маркарян и др.** // Ученые записки ЕГУ.- 1988.- Т. 169, N 3.- С. 113-117.
6. О строении комплекса N- метилпиролидона с бромом/ **В.А. Петросян, С.Г. Мирзаханян, Н.М. Бейлерян и др.** // Ученые записки ЕГУ. – 1989. - Т. 170, N 1.- С. 78 - 84.

7. **Петросян В.А.** Пластифицированные на вальцах продукты клеевого назначения // Тезисы докладов семинара - совещания - 5 “Потребители и производители реактивов. Ярмарка идей”. - Ереван, 1991.- С. 132 - 133.
8. **Петросян В.А., Григорян С.А., Мушегян А.В., Маркарян Ш.А.** Исследование бромирования бутадиеннитрильных каучуков в диметилформамиде // Арм.хим. ж. - 1988. -Т. 40, N 6. - С. 357-362.
9. **Петросян В.А., Мирзаханян С.Г.** Бромирование бутадиенстирольных каучуков в присутствии диметилформамида // Арм. хим. ж.- 1989.- Т. 42, N8. - С. 522-527.
10. **Давтян С.П., Аветисян А.С., Берлин А.А., Тоноян А.О.** Синтез и свойства дисперсно наполненных и интеркалированных полимерных нанокомпозитов // Обзорный Ж. по химии. –2000.- Т.3, N1. – С. 3-57.

*Поступила в редакцию 05.11.2014.
Принята к опубликованию 18.12.2014.*

ՊՈԼԻՄԵՐԱՅԻՆ ԳԼԱՆՎԱԾՔՆԵՐ ՍՈՍՆՁԱՅԻՆ ԿՈՄՊՈԶԻՑԻԱՆԵՐԻ ՀԱՄԱՐ

Վ.Ա. Պետրոսյան

Պոլիմերային նյութերից մեքենաների դետալների վերականգման համատեղված մեխանասոսնձային մեթոդով ստացվող ադիեզիվ հատկություններով պոլիմերային կոմպոզիտները ամենամեծ պահանջարկ ունեցող նյութերից են, որոնք կիրառվում են տրանսպլանտալոգիայում, ստոմատոլոգիայում և այլ բնագավառներում: Պոլիմերային կոմպոզիտներն ադիեզիոն հատկություններով օժտելու նպատակով աշխատանքում մոդիֆիկացման համար օգտագործվել է դիենային կաուչուկների համատեղ գլանման մեթոդը՝ ոչ մեծ քանակով (0,05...1,00 գանգ.%) ամիդ-բրոմ կոմպլեքսների ավելացմամբ: Յուրյ է տրված, որ դիենային պոլիմերների և ամիդ-բրոմ կոմպլեքսների համատեղ պլաստիկացումը մեխանիկական մամլիչների վրա հանգեցնում է մասնակի մոդիֆիկացված արգասիքների՝ գլանվածքների առաջացման:

Առանցքային բաղադր. գլանվածք, պոլիմերանոլոգիային փոխարկում, ադիեզիա, սոսնձային կոմպոզիցիաներ, ԻԿ- սպեկտրոսկոպիա:

POLYMER FORGE-ROLLS FOR ADHESIVE COMPOSITES

M.A. Petrosyan

The polymer composites with adhesive properties are most practically demanded materials for the combined mechano – adhesive method of restoring the machine parts from polymeric materials. For the purpose of polymeric composite modification by giving them stronger adhesive properties, a rolling-method (rolling of dyene-nibbers with additives - small amounts (0,05 ... 1,00%) advanced synthesized complexes of amid-bromine is applied. It is shown that the combined plasticization of dyene polymers with amid-bromine complexes on mechanical rollers leads to the formation of partially modified product - rolled products.

Keywords: rolled product, forge-roll, polymer-analogical, transformation, adhesion, adhesive composition, IR-spectroscopy.