

МОДИФИКАЦИЯ ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ КАУЧУКОВ АМИНОФOSФОРСОДЕРЖАЩИМИ ДОБАВКАМИ С ЦЕЛЮ УЛУЧШЕНИЯ АДГЕЗИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРИ СКЛЕИВАНИИ РЕЗИН

Митченко А.Е., Провоторова Д.А., Кейбал Н.А., Каблов В.Ф., Бондаренко С.Н.

Волжский политехнический институт (филиал) ФГБОУ «Волгоградский государственный технический университет», г. Волжский, Россия, www.volpi.ru, e-mail: anastasia.mitchenko@yandex.ru

В настоящее время в резиновой промышленности существует большое количество различных клеевых составов, что объясняется широким спектром областей их применения, как в промышленности, так и в быту. Клеями соединяют разнородные материалы сложной конструкции, для которых другие виды креплений являются трудноосуществимыми. Использование клеев производит значительный экономический эффект, так как позволяет снизить себестоимость изделий за счёт меньшего расходования материалов при меньших затратах труда и времени [1].

Весьма актуальной является проблема создания новых клеевых композиций, которые дают возможность получить более прочные и долговечные соединения.

Для улучшения прочности склеивания применяют различные способы модификации каучуков [2]. К ним относят физические, химические, механические, а также их комбинации друг с другом.

Известно, что хлорированный натуральный каучук (ХНК) выступает как добавка в клеях на основе хлоропренового и нитрильного каучуков, которые широко используются как в промышленности - для склеивания резин друг с другом и с металлами, так и в быту - для склеивания различных материалов. Как самостоятельный пленкообразующий полимер ХНК практически не применяется.

Клеи на основе полихлоропренового каучука марок 88 НТ и 88 СА широко применяются для склеивания вулканизированных резин к металлам, стеклу и другим материалам, а также для крепления к металлам некоторых теплоизоляционных материалов [3].

В данной работе рассматривалась возможность применения аминоксидосодержащих модифицирующих добавок с целью улучшения адгезионных свойств хлорсодержащих каучуков при склеивании резин на основе различных каучуков. В качестве указанной добавки использовался фосфорбазотсодержащий модификатор ФЭДА, разработанный на кафедре ВПИ (филиал) ВолгГТУ и представляющий собой продукт взаимодействия бората метилфосфита, эпоксидной смолы ЭД-20 и анилина. Оптимальные дозировки модификатора в клеях составляли 0,5-1,5%.

В качестве объектов исследования были выбраны 20% растворы хлорированных натуральных каучуков трёх марок: CR-10, CR-20 и S-20 в этилацетате, а так-

же клеи на основе хлоропренового каучука марок 88 НТ и 88 СА.

Склеивание проводилось на вулканизированных резинах на основе изопренового (СКИ-3), этиленпропиленового (СКЭПТ-50), бутадиеннитрильного (БНКС-18АМН) и хлоропренового (Байпрен) каучуков [4].

В ходе экспериментальных исследований было установлено, что введение ФЭДА в состав клеев на основе хлорсодержащих каучуков в количестве 0,5-1,0 % способствует улучшению адгезионных показателей в среднем в 1,5-4 раза.

Следовательно, модификация клеевых составов на основе хлорсодержащих каучуков аминоксидосодержащими добавками является целесообразной, поскольку позволяет значительно улучшить показатели адгезионной прочности данных композиций, не усложняя при этом их рецептуру.

Список литературы

- Кардашов, Д. А. Конструкционные клеи / Д. А. Кардашов. М.: Химия, 1980. – 288 с.
- Кочнев А.М., Галибева, С.С. Модификация полимеров: монография / А.М. Кочнев, С.С. Галибева. Казань: Казанский государственный технологический университет, 2008. - 533 с.
- Донцов, А.А., Лозовик, Г.Я., Новицкая, С.П. Хлорированные полимеры. – М.: Химия, 1979. – 232 с.
- Каблов, В.Ф. Озонирование хлорированного натурального каучука и разработка клеев на его основе / В.Ф. Каблов, Н.А. Кейбал, С.Н. Бондаренко, Д.А. Провоторова // Клеи. Герметики. Технологии. - 2012. - № 1. - С. 24-26.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 1,3-ДЕГИДРОАДАМАНТАНА С НЕКОТОРЫМИ АРОМАТИЧЕСКИМИ ДИСУЛЬФИДАМИ

Бутов Г.М.¹, Иванкина О.М.¹, Митченко А.Е.¹, Мохов В.М.², Зык Н.В.³

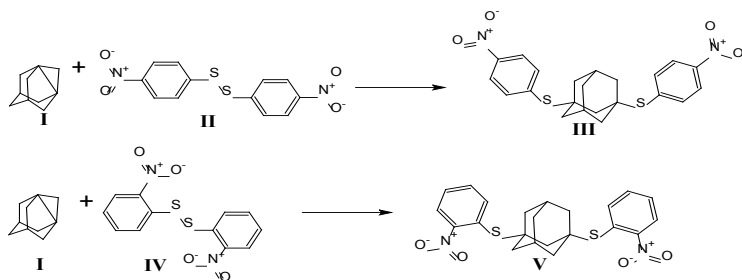
¹Волжский политехнический институт (филиал) Волгоградского государственного технического университета, Волжский, Россия;

²Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, Россия;

³Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

Серосодержащие производные адамантана могут представлять значительный интерес как в фармакологии в качестве биологически активных веществ, так и в технике, например в качестве многофункциональных присадок. Перспективным путем получения различных адамантантисодержащих соединений является использование 1,3-дегидроадамантана (ДГА). Ранее проведенными исследованиями было установлено свойство ДГА расщеплять некоторые ароматические дисульфиды по связи S-S с образованием 1,3-ди(R-тио)адамантанов [1-4]. Исследованы реакции ДГА с ароматическими дисульфидами из ряда: фенилдисульфид, *n,n'*-бис(бромфенил)дисульфид и *n,n'*-бис(аминофенил)дисульфид.

В продолжение данных исследований нами было изучено взаимодействие ДГА (I) с бис(4-нитрофенил)дисульфидом (II) и бис(2-нитрофенил)дисульфидом (IV). Реакцию проводили в среде бензола при 80-100°C:



При этом для дисульфидов (I) и (II) наблюдается образование соответствующих 1,3-ди(R-тио)адамтанов со стопроцентной селективностью. Очистку продуктов реакции проводили перекристаллизацией из бензола, состав и строение подтверждены методом хромато-масс-спектрометрии, элементным анализом. Масс-спектры (III) и (V) схожи и характеризуются слабовыраженным пиком молекулярного иона с m/z 442. Базовый пик с m/z 288 образуется при отщеплении фрагмента $-SC_6H_4NO_2$ от молекулярного иона. В спектрах также зафиксированы пик с m/z 133, соответствующий 1,3- замещенному адамантану, и пики ионов с m/z 109, 91, 79.

Таким образом реакция ДГА с бис(4-нитрофенил)дисульфидом (II) и бис(2-нитрофенил)дисульфидом (IV) позволяет получить 1,3-бис(4-нитрофенил)тиоадамтан (III), 1,3-бис(2-нитрофенил)тиоадамтан (V), в одну стадию, в мягких условиях и с хорошим выходом (67-70%).

Экспериментальная часть

К раствору 0,42 г (0,001 моль) (II) или (IV) в 20 мл бензола в атмосфере сухого азота при комнатной температуре дозируют раствор 0,15 г (0,0011 моль) свежезоженного (I) (мольное соотношение (II),(IV) : (I) = 1,1:1) в 10 мл бензола и выдерживают 1 часа при 80°C. Далее растворитель отгоняют и реакционную массу выдерживают 1 час при 100°C (VI). Продукты реакции перекристаллизовывают из бензола. Выход (III) - 0,39 г (70%), (V) - 0,37 г (67%). Внешний вид: желтоватые кристаллы, температура плавления (III) 230°C, (V) 240°C, растворимы в бензоле, толуоле, гексане.

Масс-спектр (III), m/z , (I, %): 442 (3) $[M]^+$, 412 (2) $[M-O_2]^+$, 382 (1) $[M-NO_2]^+$, 288 (100) $[M-SC_6H_5NO_2]^+$, 168 (1) $[AdS]^+$, 133 (24) $[1,3-Ad]^+$. Вычислено: $C_{22}H_{22}N_2O_4S_2$, %: C 59,72; H 2,71. Найдено, %: C 58,1; H 2,68.

Масс-спектр (V), m/z , (I, %): 442 (5) $[M]^+$, 412 (2) $[M-O_2]^+$, 382 (3) $[M-NO_2]^+$, 288 (100) $[M-SC_6H_5NO_2]^+$, 168 (2) $[AdS]^+$, 133 (20) $[1,3-Ad]^+$. Вычислено: $C_{22}H_{22}N_2O_4S_2$, %: C; H. Найдено, %: C 59,72; H 2,71. Найдено, %: C 59,0; H 2,72.

Список литературы

1. Бутов Г.М., Иванкина О.М., Иванов В.А., Мохов В.М., Зык Н.В. // Журнал общей химии. - 2012. - Т. 82, № 6. - С. 1049-1050.
2. Бутов Г.М., Мохов В.М., Цапкова Ю.В., Иванкина О.М., Зык Н.В., Антипин Р.Л., Гаврилова А.Ю. Пат. РФ 2448955. - 27.04.2012. - Бюл. 12.
3. Бутов Г.М., Мохов В.М., Цапкова Ю.В., Иванкина О.М., Зык Н.В., Антипин Р.Л., Гаврилова А.Ю. Пат. РФ 2448956. - 27.04.2012. - Бюл. 12.
4. Бутов Г.М., Иванкина О.М., Мохов В.М., Иванов В.А. // Успехи современного естествознания. - 2011. - № 9. - С. 97-99.

МОДИФИКАЦИЯ ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ КАУЧУКОВ АМИНОФOSФОРСОДЕРЖАЩИМИ ДОБАВКАМИ С ЦЕЛЬЮ УЛУЧШЕНИЯ АДГЕЗИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРИ СКЛЕИВАНИИ РЕЗИН

Митченко А.Е., Провоторова Д.А., Кейбал Н.А., Каблов В.Ф., Бондаренко С.Н.

Волжский политехнический институт (филиал)
ФГБОУ «Волгоградский государственный технический университет», г. Волжский, Россия,
www.volpi.ru, e-mail: anastasia.mitchenko@yandex.ru

В настоящее время в резиновой промышленности существует большое количество различных клеевых составов, что объясняется широким спектром областей их применения, как в промышленности, так и в быту. Клеями соединяют разнородные материалы сложной конструкции, для которых другие виды креплений являются трудноосуществимыми. Использование клеев производит значительный экономический

эффект, так как позволяет снизить себестоимость изделий за счёт меньшего расходования материалов при меньших затратах труда и времени [1].

Весьма актуальной является проблема создания новых клеевых композиций, которые дают возможность получить более прочные и долговечные соединения.

Для улучшения прочности склеивания применяют различные способы модификации каучуков [2]. К ним относят физические, химические, механические, а также их комбинации друг с другом.

Известно, что хлорированный натуральный каучук (ХНК) выступает как добавка в клеях на основе хлоропренового и нитрильного каучуков, которые широко используются как в промышленности - для склеивания резин друг с другом и с металлами, так и в быту - для склеивания различных материалов. Как самостоятельный пленкообразующий полимер ХНК практически не применяется.

Клеи на основе полихлоропренового каучука марок 88 НТ и 88 СА широко применяются для склеивания вулканизированных резин к металлам, стеклу и другим материалам, а также для крепления к металлам некоторых теплоизоляционных материалов [3].

В данной работе рассматривалась возможность применения аминоросфорсодержащих модифицирующих добавок с целью улучшения адгезионных свойств хлорсодержащих каучуков при склеивании резин на основе различных каучуков. В качестве указанной добавки использовался фосфорборазотсодержащий модификатор ФЭДА, разработанный на кафедре ВПИ (филиал) ВолГТУ и представляющий собой продукт взаимодействия бората метилфосфита, эпоксидной смолы ЭД-20 и анилина. Оптимальные дозировки модификатора в клеях составляли 0,5-1,5%.

В качестве объектов исследования были выбраны 20% растворы хлорированных натуральных каучуков трёх марок: CR-10, CR-20 и S-20 в этилацетате, а также клеи на основе хлоропренового каучука марок 88 НТ и 88 СА.

Склеивание проводилось на вулканизированных резинах на основе изопренового (СКИ-3), этиленпропиленового (СКЭПТ-50), бутадиеннитрильного (БНКС-18АН) и хлоропренового (Байпрен) каучуков [4].

В ходе экспериментальных исследований было установлено, что введение ФЭДА в состав клеев на основе хлорсодержащих каучуков в количестве 0,5-1,0 % способствует улучшению адгезионных показателей в среднем в 1,5- 4 раза.

Следовательно, модификация клеевых составов на основе хлорсодержащих каучуков аминоросфорсодержащими добавками является целесообразной, поскольку позволяет значительно улучшить показатели адгезионной прочности данных композиций, не усложняя при этом их рецептуру.

Список литературы

1. Кардашов, Д. А. Конструкционные клеи / Д. А. Кардашов. М.: Химия, 1980. - 288 с.
2. Кочнев А.М., Галибеев, С.С. Модификация полимеров: монография / А.М. Кочнев, С.С. Галибеев. Казань: Казанский государственный технологический университет, 2008. - 533 с.
3. Донцов, А.А., Лозовик, Г.Я., Новицкая, С.П. Хлорированные полимеры. - М.: Химия, 1979. - 232 с.
4. Каблов, В.Ф. Озонирование хлорированного натурального каучука и разработка клеев на его основе / В.Ф. Каблов, Н.А. Кейбал, С.Н. Бондаренко, Д.А. Провоторова // Клеи. Герметики. Технологии. - 2012. - № 1. - С. 24-26.