

К ВОПРОСУ ИССЛЕДОВАНИЯ АДГЕЗИВОВ НА ОСНОВЕ УРЕТАНОВОГО КАУЧУКА СКУ-8А.

Л. И. КОЖЕМЯЧЕНКО, С. С. ГЕВОРКЯН и М. А. ГЕВОРКЯН

Государственный научно-исследовательский и проектный институт полимерных
 клеев им. Тер-Газаряна, Кировакан

Поступило 12 XII 1977

Благодаря ряду ценных свойств уретановые эластомеры нашли широкое применение в полимерных клеях в качестве компонентов, придающих основную прочность. В связи с разнообразными требованиями к уретановым клеям в каждом конкретном случае необходим отдельный эластомер, получаемый в процессе синтеза, что является весьма трудоемким и экономически неоправданным из-за сравнительной малотоннажности полимерных клеев.

Такие характеристики эластомеров как структура, содержание функциональных групп, молекулярно-массовое распределение, степень кристалличности влияют на прочностные свойства клеев. Эти показатели регулируются в процессах синтеза или химической модификации уретановых эластомеров [1—3].

Одним из способов модификации является направленная механическая пластикация каучука. Выбирая оптимальные условия процесса, можно получить эластомеры с заранее заданными свойствами, что дает возможность применять один и тот же полимер в различных клеевых композициях. Одновременно применение вальцевания интенсифицирует технологию получения клеев за счет ускорения процесса растворения. Несмотря на это влияние параметров вальцевания уретанового каучука на его адгезионные свойства в литературе мало освещено.

В данной статье разработан оптимальный режим механической пластикации каучука СКУ-8А, определено оптимальное соотношение отвердителя и каучука, обеспечивающие максимальную прочность клея ГИПК-311, предназначенного для склеивания фотополимерных печатных форм.

Клеевой композицией служил 13% раствор каучука СКУ-8А в ацетоне, отвержденный тринизоцианатом «ГТ-75». Пластикацию проводили на лабораторных вальцах ЛВС 160×320 при водяном охлаждении валков. Для нахождения оптимальных параметров процесса использовался метод планирования многофакторного экстремального эксперимента. За параметр оптимизации (у) выбрана прочность отслаивания фото-

полимеризующейся пленки от грунтованной металлической пластины через 24 часа после нанесения клея. Факторами служили: x_1 — время вальцевания, мин; x_2 — зазор между валками, мм; x_3 — количество вальцуемого каучука, г; x_4 — количество отвердителя на 100 г 13% раствора каучука, г.

На первой стадии работы проводился полный факторный эксперимент 2^4 , по реализации которого получено уравнение

$$y = 0,316 + 0,11x_1 - 0,0224x_2 + 0,0727x_4 + 0,0183x_3$$

$$S_{ад}^2 = 0,02198; \quad S_y^2 = 0,0184; \quad F_{\text{экс}} = \frac{0,02198}{0,0184} = 1,195$$

Табличное значение критерия Фишера $F_T = 2,9$; $F_{\text{экс}} < F_T$, уравнение адекватно описывает исследованную область.

Для достижения более высоких значений функции отклика предприняли крутое восхождение по его поверхности. Результаты крутого восхождения были использованы при планировании последующего эксперимента. Для описания области оптимума применялось центральное композиционное ротatable планирование второго порядка, которое позволило получить уравнение

$$y = 0,5 - 0,121x_1x_2 - 0,131x_3x_4 + 0,1336x_3^2 + 0,866x_4^2$$

$F_T = 2,975$; $F_{\text{экс}} = 2,68$; $F_{\text{экс}} < F_T$, уравнение адекватно.

В точке $x_1 = 31$ мин, $x_2 = 0,5$ мм, $x_3 = 146$ г, $x_4 = 9$ г экспериментально получено максимальное значение прочности на отслаивание—1,561 кг/см.

Вышеприведенный режим вальцевания не создает прилипания каучука к поверхности валков, которое снижает его адгезионные характеристики и является нежелательным. По всей вероятности, с повышением температуры каучука вследствие его разогрева при длительном вальцевании $\tau < \tau_{\text{огт}}$ в нем происходят необратимые процессы, связанные с дестабилизацией радикалов и образованием химических связей, приводящие к структурной перестройке пластика и снижению прочностных свойств его растворов.

Механическая пластика каучука, характеризующаяся изменением молекулярно-массового распределения, разрывом химических связей, оказывает влияние на реологию его растворов. В связи с этим представляло интерес исследовать влияние времени пластикации каучука, вальцованного в оптимальном количестве (146 г) при оптимальном зазоре (0,5 мм) на вязкость его раствора. Определение вязкости 13% раствора СКУ-8А проводили на ротационном вискозиметре «Реогест-2» с коаксиальной системой цилиндров при скорости сдвига $364,5\text{с}^{-1}$ и температуре 25° . Из рис. 1 видно, что значительное изменение наблюдается в первые 10 мин. процесса вальцевания, а затем в оптимальной области характеризуется постоянством во времени. Таким образом, для

данного уретанового каучука увеличение продолжительности процесса механодеструкции более 10 мин. не оказывает влияния на реологические характеристики его растворов.

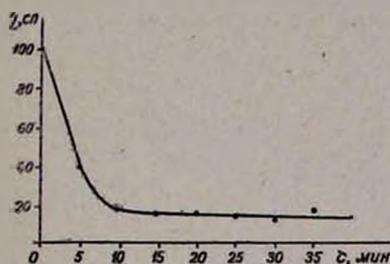


Рис. 1. Зависимость динамической вязкости (η) 13% раствора СКУ-8А в ацетоне от времени вальцевания (τ).

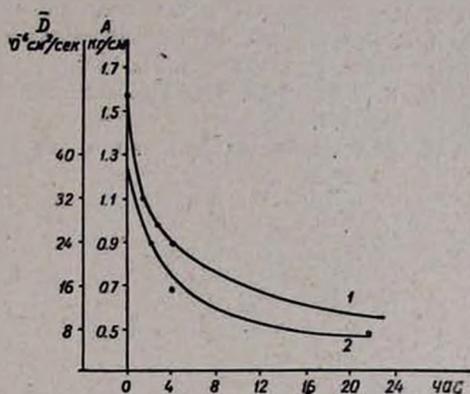


Рис. 2. Зависимости: 1 — прочности отслаивания А склеенных образцов от времени отдыха каучука, 2 — коэффициента диффузии \bar{D} от времени отдыха каучука.

Исходя из экспериментальных данных получено эмпирическое уравнение зависимости динамической вязкости η исследуемого раствора от времени вальцевания τ :

$$\eta = 8,66 \tau^{-0,5707}$$

Все, что благоприятствует накоплению макрорадикалов [5] и их временной стабилизации, способствует эффективности процесса. Чем быстрее используется каучук после пластикации, тем больше он будет содержать временно стабилизированные макрорадикалы, повышающие прочностные свойства клея на его основе.

На рис. 2 (кр. 1) представлена графическая зависимость прочности отслаивания склеенных образцов от времени отдыха пластика СКУ-8А, служившего основой клеевой композиции. Как видно, резкое снижение адгезионных свойств уретанового каучука наблюдается, в основном, в первые часы. По-видимому, этот момент характеризуется комбинацией макрорадикалов, увеличением жесткости сегментов полимерных цепей. Также наблюдается снижение эластичности и растворимости каучука в течение его отдыха. Кривая 2 (рис. 2) показывает изменение во времени растворяющей активности пластика СКУ-8А, которая оценивалась по интегральному коэффициенту диффузии ацетона в каучук в процессе его набухания [6].

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Синтез и свойства уретановых эластомеров, под ред. Апухтиной, Изд. «Химия», Л., 1976.
2. Е. А. Хакимуллина, М. Х. Гиниятуллин, Каучук и резина, № 5, 35 (1976).
3. Т. М. Конопленко, Пласт. массы, № 6, 45 (1976).
4. А. С. Кузьминский, Физико-химические основы получения, переработки и применения эластомеров, Изд. «Химия», М., 1976.
5. Н. К. Барамбойн, Механохимия высокомолекулярных соединений, Изд. «Химия», М., 1971.
6. Л. И. Кожемяченко, Арм. хим. ж., 20, 214 (1976).