

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 65, №2, 2012 Химический журнал Армении

ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ

УДК 541.128:541.64:678.4

**НАНОАМОΡԜԱՆԱ ԴՈԲԱՎԿԱ ԿԱԿ ՄՈԴԻԲԻԿԱԾՈՐ ԿԱԿԵՍՏՎԱ
ԱԴԵԶԻՎՈՎ ԽԼՈՐՈՓՐԵՆՈՎՅԱԿԱՇՈՒԿՈՎ**

ՅՈ. ԿԱԲԱԼՅԱՆ, Տ. Լ. ԳՐԻԳՐՅԱՆ և Ր. Դ. ՄԱԼԽԱՏՅԱՆ

Նաւոո-ըրոշւոդստւեննոե քըդըրըադե
ՀԱՕ «Նանոամորֆ Դեխնոլոգիա»
Արմենիա, 0076, Երեւան, լւ. Դեւոսյան, 3/1
E-mail: ykabalyan@rambler.ru

Սոստըսիլո 18 I 2012

Իսսլեդուանո վլիանիե Դոբաւկա նանոամորֆնոյ Դւոուքսի մոլիբԴենա ս ռազմերա միասիւս 2-4,5 *նմ* նա աԴեզիոննոե Խարեկտերիստիկա գոտուոյ կլեեւ նա ոսնոե Խլորոփրենուոյ կաւշոուկու Դլյա ԽոլոԴնո գրեղնելոն ռազլիկնոյ մաթերիալու.

Սոկազանո, շո Դոբաւկա նանոամորֆնոյ Դւոուքսի մոլիբԴենա վ քոլիկեսթե Դո 7 մասս.Տո նա կաւշո-
քոույ ոսնու կլեյ թրիւոԴիւո կ լւելիկոնոյ թրոնոստնոյ քոկազաթելոյ թրի ոսլաիւանոն ու ոթրիւե
սկլեեննոյ ռազլիկնոյ մաթերիալու. Դաոկոյ ռեզըլտաթ ոսլոսլուեն ոսլենոնո կաւշոուքոյ ոսնու կ ձ
սթեթ լւելիկոնոյ կա թեթենո կրիսթալլիկնոսթ, թա կ ոսրաւոանոյ Դոփոլնոթելոնոյ ֆիզիկեսկոյ սւյա-
շեյ ռազլիկնոյ թեթա.

Դաթլ. 4, Դիթլ. սսըլոկ 6.

Նանոթեխնոլոգիա վ նասթյաթե թրեյա սթիթաթեթս ճոնոմ լւ նաթթթեթս
թըրսփեկտիւոնոյ նաթրաւնոյ վ սուերթենսթուանոն սւոյթսթ թոլիմերու ու
սոաԴանոն ու լւ ոսնոե մաթերիալու ս ձաԴաննոյ կոմփլեքսոյ սւոյթսթ [1].

Դլյա սքոթեթթեթ ճոսթիլեթնոյ թոլոլոլոթելոնոյ ռեզըլտաթո նեոթթոԴի-
մո ռաւնոթեթ ռաթոթ թո ռաւնոթեթնոյ նանոթեխնոլոգիյ կոնցընթրուոթաթ վոկ-
ըրը սւեթսթուոյ թրոշւոԴսթ ճլյա թրիԴանոյ թրոշւոԴոնոյ լւաԴեթիաթ
Դոփոլնոթելոնոյ կաԽեսթեննոյ քոկազաթելոյ. Դա, նաթրիմը, ֆիրմա Դա-
յեր (Դըրմանոյա) [2] – թրոշւոԴսթել լւորոփրենուոյ կաւշոուկու, թրեԴա-
թաթ նա ռընքե սԴթա ռըա նանոմաթերիալու, վ շիսթե լւորոփրենո-
ւոյ լաթեքս ս սիլիկոնուոյ Դիսթըրսիեյ Dispercoll CVP ճլյա թրոշւոԴսթա
ոսըւոյ. Իսթըլուանո ճոթոյ աԴեզիւա ճաթ վոլոլոլոթեթ ոսրաԴաթաթաթ

свежесклеенные детали обуви, что повышает производительность производственного процесса. С учетом вышеизложенного в Армении развитие работ по нанотехнологии должны вестись в направлении вовлечения действующих производств, например, хлоропреновых каучуков и латексов. Модификация качественных показателей товарной продукции добавками различных наночастиц дает возможность расширить спрос на новые изделия на основе хлоропреновых каучуков и латексов.

В данной работе приводятся результаты исследования возможности модификации качественных показателей готовых адгезивов на основе хлоропреновых каучуков введением в различных количествах наноаморфной двуокиси молибдена. В Армении долгие годы налажены добыча и обогащение молибденовой руды, что дало возможность разработки технологии получения аморфного молибдена и его различных соединений с наноразмерными частицами зерен [3]. Наноаморфная двуокись молибдена была синтезирована согласно [4], с величиной частиц от 2 до 4,5 нм. Большая удельная площадь частиц нанодобавок дает возможность за счет использования их в малых количествах оказывать существенное влияние на макроскопические свойства композитов.

Экспериментальная часть

В качестве адгезивов были выбраны клеи, изготовленные на основе наиритов ДП и ДКТ [5].

Наирит ДП – аналог неопрена W (фирма Дюпон, США), является каучуком общего назначения и широко используется для изготовления различных резино-технических изделий [6,7]. На основе наирита ДП выпускается клей для приклейки холодным способом резин на основе каучуков общего назначения к металлу, ткани и другим материалам.

Наирит ДКТ – аналог неопрена AC – каучук специального назначения и в основном используется для изготовления адгезивов холодного крепления в обувной промышленности [7].

Исходные результаты испытаний клеев при отслаивании дали следующие результаты:

резина-ткань на наирите ДП – 0.4 Н/мм

резина-сталь на наирите ДКТ – 1.6 Н/мм.

В готовые адгезивы на основе наиритов ДП и ДКТ вводили различные количества (1 и 7 масс.% на каучук) наноаморфной добавки двуокиси молибдена в виде суспензии в растворителе. Такая технология модификации качественных показателей проста по выполнению и доступна каждому пользователю клеев. Здесь необходимо после введения суспензии нанодобавки в клей интенсивным перемешиванием добиться получения однородной массы. Для предотвращения оседания введенной наноаморфной добавки клеи перед испытаниями подвергались ультразву-

ковой обработке, что хорошо видно по неоднократно определенным значениям вязкости и сухого остатка исследуемых клеев.

Таблица 1

Значение вязкости и сухого остатка клеев на основе наирита ДП

Образцы клея	Вязкость по ВЗ-4, с	Сухой остаток, %
1 к (без добавки)	76 (1.0)	19.5
2 к (+1масс.% MoO ₂)	78 (1.5)	20.0
3 к (+7масс.% MoO ₂)	80 (2.0)	21.2

Аналогичные данные по однородности были получены также для клеев с добавками, изготовленных на основе наирита ДКТ. Испытания клеев на основе наиритов ДП и ДКТ производились при креплении резины с резиной, сталью и тканью. Образцы для испытаний готовились согласно стандарту [5] для определения сопротивления отслаиванию и отрыву. В качестве резины использовалась саженаполненная рецептура на основе каучуков наирита ДП и СКН-26. В качестве материалов для крепления с резиной при испытании клеев на основе наиритов ДП и ДКТ использовали также отбеленную кирзу согласно ГОСТ 7287 и сталь-3.

Прочностные характеристики склеенных образцов определялись на разрывной машине марки ТР-250 при скорости 100 мм/мин.

Результаты и их обсуждение

Сравнительные результаты испытания клеев на основе наиритов ДП и ДКТ при склеивании различных пар материалов приведены в табл. 2 и 3.

В качестве сравнения взяты значения прочности при отслаивании исходного клея без добавки за 100%. Остальные результаты испытаний образцов пар материалов, склеенных клеями с наноаморфными добавками в различных количествах, приведены в сравнении с исходными данными.

Таблица 2

Прочность при отслаивании различных пар материалов, склеенных клеем наирит ДП

Пары склеенных образцов	% к исходной прочности при отслаивании клея наирита ДП		
	исход.	1 масс.% MoO ₂	7 масс.% MoO ₂
резина-резина	100	200	500
резина-ткань	100	150	200
резина-сталь	100	125	500

Таблица 3

**Прочность при отслаивании различных пар материалов, склеенных
клеем наирит ДКТ**

Пары склеенных образцов	% к исходной прочности при отслаивании клея наирита ДКТ		
	исход.	1 масс.% MoO ₂	7 масс.% MoO ₂
резина-ткань	100	105	115
ткань-ткань	100	136	330
резина-сталь	100	150	200

Аналогичные результаты при отрыве склеенных клеями на основе наирита ДП и ДКТ сталь-резина-сталь приведены в табл. 4.

Таблица 4

**Прочность при отрыве сталь-резина-сталь, склеенных клеями
наиритов ДП и ДКТ**

Образцы клеев	% к исходной прочности при отрыве сталь-резина-сталь		
	исход.	1 масс.% MoO ₂	7 масс.% MoO ₂
на наирите ДП	100	105	170
на наирите ДКТ	100	125	115

Как видно из приведенных результатов испытаний, введение незначительного количества наноаморфной двуокиси молибдена до 1 масс. % от количества каучука в адгезиве уже приводит к повышению прочностных показателей испытанных клеев на основе наиритов ДП и ДКТ. Увеличение наноаморфной добавки в клее на основе наирита ДП до 7масс.% на каучук приводит уже к существенному увеличению прочности при отслаивании резина-резина и сталь-резина, и несколько меньше резина-ткань (табл.2).

Интересные результаты получены по характеру разрушения клеевого слоя при испытании различных пар материалов на отслаивание. Характер разрушения образцов склеенных клеем без нанодобавок в основном происходит по адгезиву, когда клей остается только на одной поверхности субстрата.

Введение наноаморфной двуокиси молибдена в клей приводит к изменению характера разрушения, происходит когезинный разрыв, когда клей остается на обеих поверхностях испытанных пар образцов.

Аналогичные результаты получены при испытании клея на основе наирита ДКТ как по прочности на отслаивание различных пар материалов при введении 1 и 7 масс.% наноаморфной двуокиси молибдена, так и по характеру разрушения клеевого слоя. Достаточно заметные увели-

чения показателей прочности при отрыве сталь-резина-сталь наблюдаются для клея на основе наирита ДП при 7 масс.% наноаморфной добавки и при 1 масс.% добавке в клей на основе наирита ДКТ (табл.4). Характер разрушения клеевого слоя при введении наноаморфной добавки смешанный, т.е. клей частично остается на обеих поверхностях испытанных образцов.

Хлоропреновые каучуки в зависимости от температуры получения характеризуются различной регулярностью макромолекулы и соответственно степенью кристалличности [6,7]. Используемые в работе каучуки для изготовления адгезивов получены при температурах – наирит ДП при +40°C, а наирит ДКТ при +10°C. Достаточно высокая регулярность их макромолекул и степень кристалличности (15-17% и 27-29%, соответственно) дают возможность использовать их в производстве клеев холодного крепления различных материалов [7]. Кроме того, макромолекулы полихлоропренов, благодаря наличию в них двойных связей и атома хлора, характеризуются высокой кинетической гибкостью, что обуславливает их адгезию к различным материалам. В процессе крепления различных материалов адгезивами на основе наиритов ДП и ДКТ происходит испарение растворителя на субстратах, соответственно уменьшается сегментальная подвижность макромолекул и начинается структурообразование. Конечные прочностные характеристики клеевого шва и определяются степенью кристалличности полихлоропреновой основы адгезива.

Известно [8] также, что заметное усиление эластомеров наблюдается, когда частицы введенных добавок имеют удельную поверхность, превосходящую $50 \text{ м}^2/\text{г}$, т.е. их диаметр должен быть менее 50 нм . Используемая в работе наноаморфная двуокись молибдена имеет размеры частиц порядка $2-4,5 \text{ нм}$, что дает возможность им при введении в адгезивы на основе наиритов ДП и ДКТ достаточно хорошо распределяться между сшивками участков цепей полимерной матрицы. Между макромолекулами и частицами нанодобавки образуется большое число физических связей различного типа (сил Ван-дер-Ваальса, дисперсионных, ориентационных и т. д). Вероятность одновременного разрыва всех физических связей очень мала, и это дает возможность предположить, что именно сравнительно слабые, но многочисленные физические связи также обеспечивают прочное крепление к различным материалам макромолекул полихлоропрена наноаморфными частицами двуокиси молибдена.

Введение наноаморфной двуокиси молибдена приводит также к некоторому увеличению степени кристалличности в клеевой полихлоропреновой основе. Кристаллиты прочно связаны с аморфной частью макромолекул эластомера, что дает возможность рассматривать кристаллизацию как важный тип внутреннего усиления каучука. [7,8]

Таким образом, повышение качественных показателей клеев на основе наиритов ДП и ДКТ при введении нанодобавок достигается как за счет усиления полимерной основы, так и увеличения степени кристалличности каучуков.

Вышеизложенное было показано рентгеноструктурными исследованиями наирита ДП с добавкой наноаморфной двуокиси молибдена. Кристаллизация одновременно приводит также к увеличению твердости каучуковой основы адгезивов, что было показано нашими исследованиями [7].

Повышение качественных показателей адгезивов на основе наиритов ДП и ДКТ при введении наноаморфной двуокиси молибдена приводит также к изменению характера разрушения клеевого шва. При этом в основном наблюдается только когезионное разрушение при испытании на отслаивание различных материалов. Такой результат свидетельствует о преобладании сил адгезии между субстратом и клеевой прослойкой над когезионными силами.

Таким образом, введение наноаморфной двуокиси молибдена в малых количествах (до 7 масс.% на полимер) в адгезивы холодного крепления на основе хлоропреновых каучуков приводит к увеличению прочностных показателей при отслаивании и отрыве склеенных различных материалов. Такой результат обусловлен усилением каучуковой основы клея за счет увеличения степени кристалличности и образования в нем дополнительных физических связей различного типа. Одновременно надо также отметить, что результаты работы можно уже сейчас предложить для внедрения всем потребителям адгезивов на основе хлоропреновых каучуков.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда исследований и развития CRDF (Грант Arc2-9055).

ՆԱՆՈԱՄՈՐՖ ՀԱՎԵԼՈՒԿԸ ՈՐՊԵՍ ՔԼՈՐՈՊՐԵՆԱՑԻՆ ԿԱՌՉՈՒԿՆԵՐԻ ԱՂԶԵԶԻՎՆԵՐԻ ՈՐԱԿԻ ՄՈՂԻՖԻԿԱՏՈՐ

ՅՈՒ. Կ. ԿԱԲԱԼԱՆ, Ս. Լ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Ռ. Տ. ՄԱԼԽԱՍՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է 2-4,5 նմ մասնիկների մեծությամբ նանոամորֆ մոլիբդենի երկօքսիդի հավելուկի ազդեցությունը քլորոպրենային կաուչուկների հիման վրա պատրաստված տարբեր նյութերի սառը ամրացված սոսինձների ադհեզիվ բնութագրերի վրա:

Ցույց է տրված, որ սոսնձի կաուչուկային հիմքի մինչև 7 մասս.% նանոչափ մոլիբդենի երկօքսիդի հավելուկը մեծացնում է տարբեր սոսնձված նյութերի շերտանջատման և պոկման ամրության ցուցանիշները, որոշ դեպքերում մինչև 500%: Այսպիսի արդյունքները պայմանավորված են կաուչուկային հիմքի ամրացմամբ ինչպես նրա բյուրեղայնության աստիճանի մեծացմամբ, այնպես էլ լրացուցիչ ֆիզիկական տարբեր տիպի կապերի առաջացմամբ:

Անհրաժեշտ է նաև նշել, որ հետազոտության արդյունքները արդեն հիմա կարելի է առաջարկել ներդրման քլորոպրենային կաուչուկների հիման վրա պատրաստված սոսիսների բոլոր կիրառողներին:

NANOAMORPHOUS ADDITIVE AS A QUALITY MODIFIER OF CHLOROPRENE RUBBER ADHESIVES

Yu. K. KABALYAN, S. L. GRIGORYAN and R. T. MALKHASYAN

CJSC "Nanoamorf Technology"
3/1, Tevosyan Str. Yerevan , 0076, Armenia
E-mail: ykabalyan@rambler.ru

The influence of adding 2-4.5 nm sized particles of nanoamorphous molybdenum dioxide to adhesion characteristics of the finished adhesives based on chloroprene rubber for cold attachment of various materials was investigated. It is shown that the introduction of nanoamorphous molybdenum dioxide in the amount of 7 mass% on rubber-based adhesive, results in increase of strength parameters in peeling and separation of various materials glued together. This result is due to strengthening of the rubber base with the increase of the degree of crystallinity and the formation of additional physical links of different types.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Полимерные композиционные материалы. Свойства. Структура. Технология / под ред. А.А.Берлина. СПб.: Профессия, 2009, с. 560.
- [2] www.BayerMaterialScienceNAFTA.com. 2010 (обзора работ фирмы).
- [3] *Малхасян Р.Т.* Метод получения аморфных металлов. Патент РСТ/AM01/00010 2001.
- [4] *Малхасян Р.Т.* // ДНАН РА, 2004 т.104, 14, с. 321.
- [5] Справочник по клеям / под ред. Г.В. Мовсисяна. Л., Химия, 1980.
- [6] *Захаров Н.Д.* Хлоропреновые каучуки и резины на их основе, М., Химия, 1978.
- [7] *Кабалян Ю.К.* Автореф.дисс. «Структура и свойства галогенсодержащих полидиенов и композиционных систем на их основе» д.т.н., М., ИХФ АН СССР, 1984 с. 326.
- [8] *Менсон Дж., Сперлинг Л.* Полимерные смеси и композиты / пер. под ред. Ю.К.Годовского. М. Химия, 1979.