

О.Г. МЕДВІДЬ, аспірантка,
В.В. ОЛІЙНИКОВА, канд. техн. наук, професор,
П.М. ГОНДАРЧУК, канд. техн. наук, доцент
 (Київський національний університет технологій та дизайну)

Аналіз компонентів швидкотужавіючих поліхлоропренових клеїв

Проведен аналіз інгредієнтів складу клеєвих композицій на основі поліхлоропрена. Исследованы найрит НТ, найрит КР-НТ, найрит ОНП, бутаклор МА-40, скайпрен О-40, денка-хлоропрен А-90.

Ключевые слова: полихлоропреновые клеи, найрит, каучук, быстротсхватывающиеся клеи, бутаклор, адгезив, тиурам, оксиды металлов. In the article were made the analysis of the ingredients of the adhesive compositions based on polychloroprene. In the article were investigated naira HT, naira KR-HT naira SNPs, butachlor MA-40, skaypren O-40, denka-chloroprene A-90.

Keywords: polychloroprene adhesives, naira, rubber, quick-setting adhesives, butachlor, adhesive, thiuram, metal oxides.

Швидкотужавіючими вважають клеї, які забезпечують задану міцність склеювання за короткі проміжки часу. Необхідна початкова міцність склеювання (міцність, що допускає подальшу обробку склеєних деталей після видалення з преса) неоднакова на різних технологічних операціях. Найбільш високі вимоги до початкової міцності склеювання ставлять на операціях приклеювання підшов.

Швидкість тужавлення визначається кінетикою зростання міцності склеювання до максимального значення і залежить від співвідношення сил адгезії та когезії в клейовому шві, що формується. Наявність високої адгезії є необхідною, проте недостатньою умовою отримання швидкотужавіючих клеїв. Високі показники міцності склеювання за короткі проміжки часу можуть бути досягнуті тільки в тому випадку, коли адгезив, який досить сильно взаємодіє зі склеюваною поверхнею, може швидко переходити з в'язкоплинного або пластичного стану в твердий, і забезпечувати у такий спосіб необхідні фізико-механічні властивості клейового прошарку.

Вимоги до швидкості тужавлення взуттєвого клею можуть бути різними залежно від часу виконання тієї чи іншої технологічної операції склеювання. Так, у разі приклеювання підшов необхідно, щоб міцний клейовий шов утворювався протягом 30-40 с пресування, під час клейового затягування взуття час тужавлення має бути більш коротким (5-7 с), а під час загинання краю заготовки верху взуття він має становити 2-3 с.

Для отримання швидкотужавіючих взуттєвих клеїв використовують еластомери, які кристалізуються з високою швидкістю, або отверджувачі, які вводять у розчин клею безпосередньо перед склеюванням. До швидкотужавіючих клеїв належать також клеї-розплави.

Здатність синтетичних полімерів до кристалізації суттєво залежить від будови полімерних ланцюгів. Під час кристалізації у полімерах виникають добре розвинені індивідуальні кристалічні утворення у вигляді фібрил, сферолітів, пластинчатих монокристалів, причому розміри їх набагато перевищують розміри макромолекул.

Основною характеристикою полімерів є гнучкість їхніх макромолекул, яка відображає здатність полімеру витримувати без руйнування великі деформації й після цього відновлювати свою первинну форму та розміри. Розтягування макромолекули у разі деформації полімеру відбувається без спотворення довжин хімічних зв'язків і валентних кутів.

Під час деформації матеріалів, які складаються з коротких молекул, останні ковзають одна відносно одної, проте співвідношення між силами, що діють на молекули таке, що самовільний перебіг оборотного процесу є неможливий, як тільки деформація перевищить 0,1 %.

Наявність кристалічних областей призводить до зростання механічного модуля полімеру, проте він ще зберігає здатність зазнавати оборотних деформацій. Під час кристалізації полімерів у вузли кристалічної решітки входять окремі ланки або групи ідентичних атомів, які поєднано одна з одною хімічними зв'язками.

Для утворення досконалої кристалічної решітки необхідно, щоб ланки були регулярно пов'язані в межах полімерного ланцюга. Будь-яке порушення регулярності (розгалуження макромолекул, відсутність регулярності в чергуванні ланок в макромолекулах) знижує здатність макромолекул до кристалізації.

Для здійснення процесу кристалізації молекули мають мати певну рухливість, тому кристалізація може відбуватися лише в певному інтервалі температур: вище температури силювання і нижче температури плавлення. Існують жорстко ланцюгові полімери (наприклад, целюлоза), температура силювання яких вище температури хімічного розкладу, тому вони завжди перебувають в аморфному стані.

До еластомерів, що кристалізуються, використовуваних у взуттєвих клеях, належать поліхлоропрен і поліуретан. Поліхлоропрен – єдиний еластомер, більша частина молекулярних ланок (до 90%) якого знаходяться в 1,4-транс-конфігурації. Для більшості використовуваних у промисловості поліхлоропренових каучуків температура плавлення дорівнює 60-70 °С, а температура силювання – 40 °С, тому кристалізацію каучуку можна спостерігати у зоні температур від -30 до +50 °С.

Промисловість випускає хлоропренові каучуки різних типів, які відрізняються швидкістю кристалізації. Ці розбіжності зумовлені як структурою полімерів, яку можна варіювати, регулюючи умови полімеризації, так і вмістом у них невеликої кількості сополімеру, який не кристалізується. Найбільшу регулярність будови, а відповідно, і найбільшу швидкість кристалізації мають поліхлоропрени, синтезовані за невисоких (5-10 °С) температур. До них належать найрити НТ, ОНП, КР-НТ, бутаклор МА-40 (Франція), денкалоропрен А-90 (Японія), байпрен В-330 (Німеччина), неопрен АС (США), які використовують для виготовлення взуттєвих швидкотужавіючих клеїв [1].

Клеї на основі поліхлоропрену

Поліхлоропренові клеї найпоширеніші у взуттєвій промисловості й застосовуються у вигляді розчинів в органічних розчинниках або у вигляді латексів.

Поліхлоропренові клеї-розчини застосовують для прикріплення гумових і шкіряних підшов до верху взуття зі шкіри або текстильних матеріалів, для клейового затягування взуття, для приклеювання гумових каблуків, а також для склеювання устілки з напівустілкою, для обтягування каблуків, промазки підносоків з нітроцелюлози, вклеювання еластичних підносоків тощо.

Для приготування взуттєвих клеїв використовують поліхлоропрени з найбільшою швидкістю кристалізації, синтезовані за невисоких (5-10 °С) температур [2, 3].

Полімеризація хлоропрену перебігає за радикальним механізмом [4, 5]. Радикальна полімеризація – це полімеризація, у якій зростаючі ланцюги являють собою вільні макрорадикали. Вона складається з трьох стадій:

- 1) Утворення активних центрів – вільних радикалів (ініціювання процесу).
- 2) Зростання ланцюга (із збереженням його радикального характеру).
- 3) Обрив ланцюга, пов'язаний із зникненням неспареного електрона.

Хлоропренові каучуки для виготовлення клею випускають у вигляді гранул, джгутів або вальцьованих пластин, і при цьому каучуки мають індекси Г, Ж, В, відповідно [6].

Зберігати каучуки потрібно в сухих приміщеннях за температури не вище 25 °С. Каучук має бути захищений від попадання забруднень і впливу прямих сонячних променів.

Адгезійні властивості клеїв на основі поліхлоропрену зумовлюються наявністю атомів хлору в макромолекулах поліхлоропрену. Високий вміст хлору в поліхлоропрені забезпечує також його хімічну стійкість і негорючість.

Вплив наповнювачів на властивості клейової композиції на основі поліхлоропрену

Крім основного плівкоутворювального (каучуку), в поліхлоропренові клеї вводять різні інгредієнти: оксиди металів, тіурам, різні синтетичні смоли (101 К, інден-кумаронові та ін.) [7].

Оксиди металів запобігають також старінню клейової плівки, бо реагують із хлоридом водню, який з часом відщеплюється від макромолекул поліхлоропрену. Якщо ж хлорид водню не зв'язаний з оксидами металів, він буде взаємодіяти з парами вологи в атмосфері, утворюючи соляну кислоту, яка справляє руйнівну дію на клейову плівку [8].

Тіурам (тетраметилтіурамдисульфід) є прискорювачем вулканізації. Він справляє сповільнюючу дію у початковій стадії процесу, що запобігає вулканізації клейової суміші та підвищує її швидкість на наступній стадії в процесі склеювання. Тіурам вводять у клейову суміш відразу ж після вальцювання поліхлоропрену. Тіурам сприяє утворенню вулканізаційних структур, стійких проти термічної та окисної деструкції і механічних впливів, стабілізує клейові суміші. Тіурам є особливо активний у присутності оксиду цинку [1, 9].

У клеях на основі поліхлоропрену різні синтетичні смоли відіграють роль адгезійно-активних добавок, підвищують липкість клейової плівки, знижують в'язкість клею і роблять його технологічнішим. У вітчизняних поліхлоропренових клеях широко використовують п-третбутилфенолоформальдегідну смолу 101 К або її імпорتنі аналоги: смолу 1001 (супербеккацит 1001) і гуміфен БФ-53. Температура плавлення цих смол становить 70-105°C. Застосовують також інден-кумаронову смолу, що являє собою продукт полімеризації ненасичених сполук, які утримуються в сирому бензолі, фракціях кам'яновугільної та піролізної смол. У взуттєвих клеях використовують смоли типів В, Г, Д, що мають температуру розм'якшення не нижче 80-90°C. Всі ці смоли, на відміну від застосовуваних за кордоном, є термoplastичні й не підвищують термостійкості клейового шва [1, 10].

Слід зазначити, що введення смол до складу поліхлоропренових клеїв знижує їхню стабільність. У цьому клеї частки оксидів металів покриті товстим адсорбційним шаром, який складається з макромолекул хлоропренового каучуку, розчиненого в дисперсійному середовищі. У разі введенні в систему невеликих полярних молекул синтетичних смол відбувається витіснення макромолекул каучуку із стабілізуючого шару. Поверхні частинок, що зіштовхуються, можуть так наблизитися одна до одної, що сили притягання призведуть до випадання частинок клею в осад, тобто до поділу фаз. Аби уникнути цього явища, варто до складу клею вводити смоли високомолекулярних фракцій. До поділу клею на фази може призвести і підвищений вміст води у фракціях.

Від вибору смоли залежить також ступінь старіння клейових з'єднань на основі поліхлоропренових клеїв. Міцність клейових з'єднань, отриманих із застосуванням клею, що містить інден-кумаронову смолу, з часом зменшується швидше, ніж міцність клейових з'єднань за участю клеїв, що містять смолу.

Старіння клею з інден-кумароновою смолою має окисний характер. У процесі окислювання хлоропренового каучуку виділяється хлорид водню, що призводить до розкладання каучуку. Введення азотвміщуючих стабілізаторів запобігає цьому процесу.

Становить інтерес використання як адгезійно-активної добавки поліхлоропренового взуттєвого клею нітроолігомерів, одержуваних дворазовим нітруванням бутадієн-стирольного або хлоропренового каучуків концентрованою азотною кислотою на стадії латексу.

Для підвищення міцності склеювання у взуттєві найритові клеї можна вводити епоксидну смолу і поліефірацетальуретан. Підвищенню когезійних і адгезійних властивостей клею сприяє додавання активних наповнювачів (таких, як аеросил і модифікований каолін у кількості 3-4 мас. ч. на 100 мас. ч. каучуку).

Серед різних добавок, що вводять у поліхлоропренові клеї, слід зазначити і поверхнево-активні речовини (ПАР), які можуть відігравати роль міжпачкових пластифікаторів поліхлоропрену, що сприяють поліпшенню технологічних властивостей клею. ПАР можна вводити у каучук в процесі його пластикації на вальцях.

Під час виготовлення поліхлоропренових клеїв спочатку одержують клейову суміш на вальцях, а потім її розчиняють в органічних розчинниках.

Для приготування клейових сумішей як плівкоутворювальний використовують або тільки найрит НТ, або найрит КР-НТ, або найрит НТ у суміші з найритом ОНП чи в сумішах з денка-хлоропреном А-90 або А-100, бутакхлором МА-40, скайпреном О-40 чи іншими імпортними аналогами [2, 11].

Це викликано тією обставиною, що найрит ОНП та імпорتنі хлоропренові каучуки, які кристалізуються, відрізняються від найриту НТ більшою пластичністю і меншою термостійкістю. Розходження пояснюються різними умовами полімеризації цих каучуків. Найрит ОНП, так само як і найрит НТ, є продуктом низькотемпературної емульсійної полімеризації, проте, на відміну від найриту НТ, він регульований меркаптаном, а не сіркою, що робить найрит ОНП пластичнішим, ніж найрит НТ. Імпорتنі хлоропренові каучуки за своїми властивостями є ближчі до найриту ОНП, бо так само регульовані меркаптаном.

ВИСНОВКИ

Авторами статті проведено аналіз впливу введення у поліхлоропренові клеї різних добавок на основі найриту НТ, КР-НТ, ОНП та ін. Найрити ОНП, денка-хлоропрен А-90 або А-100, бутакхлор МА-40, скайпрен О-40 пластичніші за найрити НТ і КР-НТ, однак мають більш низьку міцність склеювання, тому у взуттєвій промисловості ліпше використовувати найрити НТ і КР-НТ.

Підвищенню міцності склеювання присвячено дуже багато наукових робіт, проте досліджувати дану тему можна й далі, бо підвищення міцності склеювання є одним з головних завдань у хімічній технології виробництва взуття.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Морозова Л.П. Взуттєві клеї, М., 1983.
2. Луоджюкіне М.З., Раяккас В.Л. Найритові клеї з магнетальними наповнювачами. – Шкіряно-взуттєва промисловість, 1998, № 1, с. 45-47.
3. Коняєва З.Ф., Смилова Р.А. Клеї й з'єднання на їх основі. М., «Знання», 1970, Сб 2, с.58-92.
4. Енциклопедія полімерів, т. 2, Москва, 1977, с. 456-462.
5. Майдорова Е.А., Філіпова О.І. Нові клеї і технологія склеювання. М., «Знання», 1976, с. 86-87.
6. Дж. Шилдз. Клеячі матеріали. – М.: Машинобудування, 1980. – 268 с.
7. Котов М.П., Сорокіна М.С., Жила Т.І. Вивчення клейкої здатності композиційних складів, отриманих з поліамідних і фенолформальдегідних смол. Вісті вищих навчальних закладів, вип. 1, 1995.
8. Ізотов Г.Т., Філіпова К.В., Шувалова Д.І. Нове в хімізації взуттєвої промисловості за кордоном. – Шкіряно-взуттєва промисловість, 1977, № 3, с. 51-55.
9. Кардашов Д.А. Конструкційні клеї. – М.: «Хімія», 1980. – 288 с.
10. Петрова О.П. Термостійкі клеї. – М.: «Хімія», 1977. – 200 с.
11. Кардашов Д.А. Синтетичні клеї. – М.: «Хімія», 1964.

Одержано 15.11.2012