

В. Ф. Каблов, Д. А. Провоторова, Н. А. Кейбал,
С. Н. Бондаренко, О. В. Стоянов, Г. Е. Заиков

ОЗОНИРОВАННЫЙ ИЗОПРЕНОВЫЙ КАУЧУК КАК ОСНОВА КЛЕЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Ключевые слова: модификация, озонирование, адгезия, склеивание, изопреновый каучук.

Рассмотрена модификация изопренового каучука путём озонирования с целью повышения адгезионных характеристик клеевых составов на его основе. Выявлено, что наилучшие показатели по сравнению с исходными значениями достигаются при времени озонирования 1 час, прочность склеивания при этом повышается в среднем на 10-70 %. Введение анилина в количестве 0,1 % масс. в клеевые композиции на основе озонированного СКИ-3 позволяет повысить показатели прочности при склеивании в среднем в 1,5-3 раза.

Key words: modification, ozonization, adhesion, gluing, isoprene rubber.

The paper considers a problem of isoprene rubber modification by means of the ozonization process for improving adhesion properties of the rubber. It has been shown that the best characteristics comparing with the initial ones can be obtained at 1 hour ozonization. The gluing strength increases by 10-70 % on average at that. The introduction of aniline in the amount of 0,1 % by mass in the glue compositions based on ozonized isoprene rubber allows to increase the strength characteristics by 1,5 – 3 times on average.

Введение

На сегодняшний день в промышленности существует большое разнообразие полимерных клеев. Среди них широкое применение получили так называемые резиновые клеи, предназначенные для склеивания резиновых изделий, крепления резины к металлу, дереву, стеклу и другим материалам. Основой таких клеев служат натуральный и различные синтетические каучуки.

Аналогом натурального каучука является синтетический изопреновый каучук, но ввиду своей низкой когезионной прочности, в клеевых составах он применяется гораздо реже.

Несмотря на существование огромного числа клеев, различающихся не только составом и свойствами, но и технологией получения, назначением, проблема создания новых клеев с определенным комплексом свойств остается актуальной. Это связано с тем, что к клеевым составам предъявляются всё более высокие требования, связанные с условиями эксплуатации конструктивных изделий.

Данная задача может быть решена с помощью направленной модификации пленкообразующего полимера, являющегося основой любой клеевой композиции. Модификация является приоритетным направлением по сравнению с созданием совершенно новых рецептов клеевых составов. Процесс модификации более выгоден как с экономической, так и с технологической точки зрения, и позволяет не только улучшить эксплуатационные характеристики каучуков, но и сохранить базовый комплекс их свойств.

Одним из перспективных методов химической модификации является эпексидирование, которое представляет собой процесс введения в структуру каучука эпексидных групп. Эпексидированные каучуки отличаются повышенной адгезией к металлам, дереву, синтетическим волокнам; большей атмосферостойкостью и лучшими физико-механическими показателями [1,2].

Эпексидирование может осуществляться как с помощью озонирования самого каучука, так и непосредственно в растворах путём введения эпексидосодержащих соединений, способных к взаимодействию с плёнкообразующим полимером [3].

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

В настоящей работе исследовалась возможность модификации изопренового каучука путем озонирования [4] с целью последующего его применения в качестве самостоятельного пленкообразующего полимера в клеевых композициях.

При озонировании происходит разрыв части непредельных связей в макромолекулах каучука, что, по-видимому, приводит к образованию макрорадикалов (рис.1). Молекулы озона присоединяются по месту разрыва двойных связей каучука с образованием эпексидных групп [5].

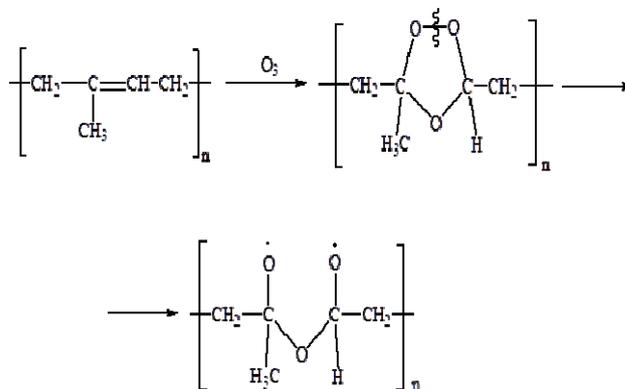


Рис. 1 - Реакция образования макрорадикалов в процессе озонирования

Образовавшиеся макрорадикалы взаимодействуют с макромолекулами каучука, который является основой подложки, за счёт чего и

обеспечивается более высокая прочность склеивания.

Одновременно с процессом образования эпоксидных групп идут процессы распада макрорадикалов с образованием соединений различных классов: карбонильные, карбоксильные и т.д. (рис. 2).

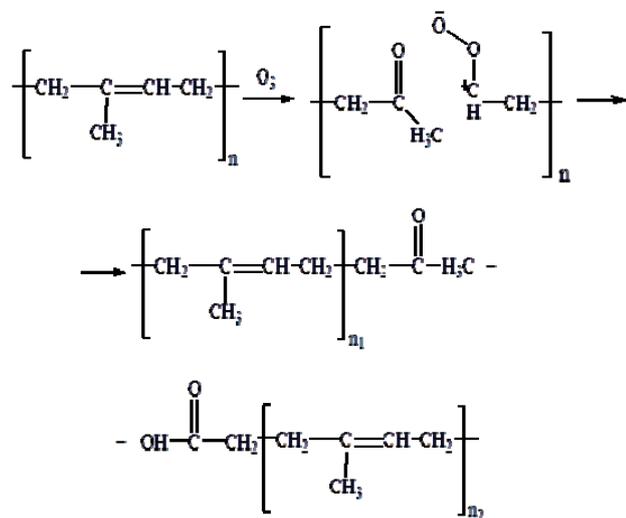


Рис. 2 - Побочные реакции, протекающие в ходе озонирования

На основе озонированного изопренового каучука были приготовлены клеевые составы, которые представляли собой 5%-е растворы в органическом растворителе – нефрасе.

Склеивание проводилось при температуре 18-25°C, с двукратным нанесением клея и выдерживанием склеенных образцов под грузом 2 кг в течение 24 часов. Клей наносят кистью ровным слоем на поверхность образцов резины и сушат первый слой в течение 10 мин, затем наносят второй слой и сушат 1-2 мин до слегка липкого состояния, далее соединяют склеиваемые поверхности. Клеевое крепление вулканизатов испытывали через (24±0,5) часа после конструирования шва методом «Определения прочности при сдвиге» (ГОСТ 14759-69), в качестве образцов использовали резины на основе полиизопренового (СКИ-3), этиленпропиленового (СКЭПТ-40), бутадиеннитрильного (СКН-18) и хлоропренового (Неопрен) каучуков.

Было исследовано влияние времени озонирования на показатель адгезионной прочности при склеивании различных вулканизатов клеевыми композициями на основе СКИ-3. Результаты представлены на рис. 3.

Данные рис. 3 подтверждают неоднозначность протекания процесса озонирования. При времени озонирования СКИ-3 равном 15 мин, как и в случае эпоксидирования хлорированного натурального каучука [4], происходит возможная первоначальная деструкция макромолекул каучука, что на графиках доказывается практически одновременным снижением прочности при сдвиге. При этом параллельно происходит образование и

последующий рост количества макрорадикалов, что подтверждается увеличением адгезионных показателей при времени озонирования 0,5 и 1 ч. Улучшение прочности клеевого крепления резин на основе различных каучуков составляет при этом 10-70%. После чего прочность при сдвиге снова начинает снижаться.

При дальнейшем увеличении времени озонирования показатели адгезионной прочности снижаются, что, по-видимому, связано с насыщением цепи полимера эпокси-группами, снижением подвижности макромолекул и, как следствие, степени взаимодействия клеевой композиции с субстратом, а также процессами деструкции цепей полимера.

В работе также проводились исследования по введению аминоксодержащей модифицирующей добавки в клеевые композиции на основе озонированного СКИ-3 с целью повышения адгезионных показателей клеевых композиций на его основе. В качестве модифицирующей добавки использовался анилин, и дальнейшие исследования были посвящены подбору оптимального количества данной модифицирующей добавки для разрабатываемых клеевых композиций.

Известно, что аминоксодержащие соединения повышают адгезионную активность плёнкообразующего полимера за счёт увеличения числа полярных реакционноспособных групп [3].

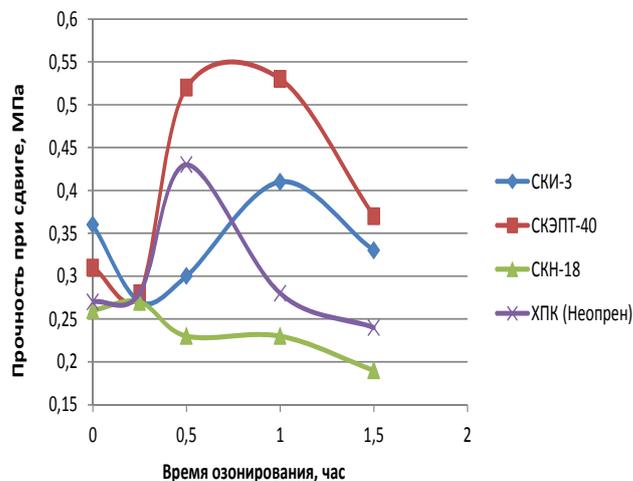


Рис. 3 - Влияние времени озонирования на адгезионную прочность композиций на основе синтетического изопренового каучука

Исследовались различные массовые соотношения анилина (0,1 - 1 % масс.) в клеевых составах с целью изучения влияния содержания модификатора на показатели адгезионной прочности при склеивании вулканизатов СКЭПТ-40, СКИ-3 и Неопрена. Наилучшие результаты были получены при введении 0,1 % анилина в клеевые композиции на основе СКИ-3 с различной продолжительностью озонирования (рис. 4).

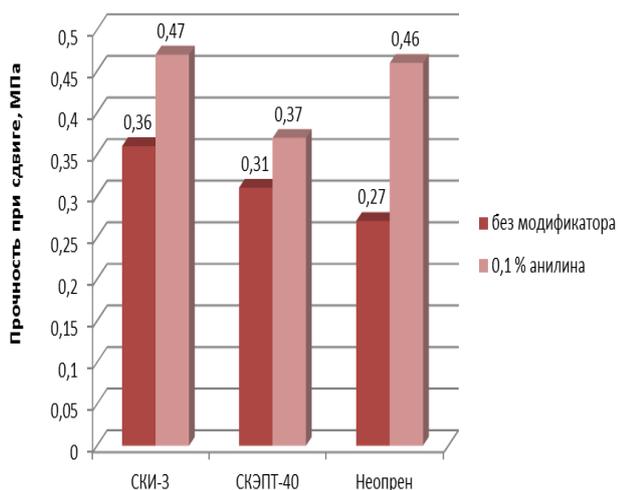


Рис. 4 - Влияние содержания анилина на адгезионную прочность клеевых композиций на основе СКИ-3 с различной продолжительностью озонирования

Из полученных данных видно, что введение анилина в количестве 0,1 % масс. в клеевые композиции на основе озонированного СКИ-3 позволяет повысить показатели прочности при склеивании в среднем в 1,5-3 раза.

Выводы

Таким образом, озонирование может быть использовано в качестве эффективного способа

повышения адгезионных свойств каучуков при модификации пленкообразующих полимеров, входящих в состав клеев. Дополнительное введение в такие клеевые составы аминокислотсодержащей модифицирующей добавки позволит стабилизировать макрорадикалы, образующиеся в результате озонирования, а также усилить прочность связи резин друг с другом.

Литература

1. Семенова, Е.В. Пленкообразующие композиции на основе бутадиенсодержащих эластомеров, модифицированных на стадии латекса: автореф. дис. канд. техн. наук: 05.17.06 / Семенова Елена Владимировна. – Воронеж, 2002. – 17 с.
2. Соловьёв, М.М. Локальная динамика олигобутадиенов различной микроструктуры и продуктов их модификации: дис. канд. хим. наук: 02.00.06 / Соловьёв Михаил Михайлович. – Ярославль, 2009. – 201 с.
3. Каблов, В.Ф., Бондаренко, С.Н., Кейбал, Н.А. Модификация эластичных клеевых составов и покрытий элементсодержащими промоторами адгезии: монография. – Волгоград: ИУНЛ ВолгГТУ, 2010. – 238 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.
5. Заиков, Г.Е. Почему стареют полимеры // Соросовский образовательный журнал. Том 6, №12, 2000. – с. 52.

© **В. Ф. Каблов** - д-р техн. наук, проф., дир. ВПИ (филиал) ВолгГТУ; **Д. А. Провоторова** - асп. ВолгГТУ; **Н. А. Кейбал** - доцент кафедры ВТПЭ ВПИ (филиал) ВолгГТУ, mystery_21_12@mail.ru; **С. Н. Бондаренко** - доцент кафедры ВТПЭ ВПИ (филиал) ВолгГТУ; **О. В. Стоянов** – д-р техн. наук, проф., зав. каф. технологии пластических масс КНИТУ, ov_stoyanov@mail.ru; **Г. Е. Заиков** – д-р хим. наук, проф., Институт биохимической физики им. Н.М.Эмануэля РАН.