

А. И. Валиуллина, Е. И. Григорьев, С. И. Вольфсон

## ИЗУЧЕНИЕ АДГЕЗИОННЫХ СВОЙСТВ ЭТИЛЕНПРОПИЛЕНДИЕНОВОГО КАУЧУКА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ЧАСТИЧНЫМ И ПОЛНЫМ ОЗОНОЛИЗОМ

*Ключевые слова:* озонлиз, этиленпропилендиеновый каучук, этилиденнорборнен, дициклопентадиен, клеевая композиция.

*Проведен озонлиз этиленпропилендиенового каучука. Показано, что увеличение степени озонлиза приводит к введению большего количества кислородсодержащих функциональных групп. Установлена оптимальная степень озонлиза для каучуков, используемых в качестве клея.*

*Keywords:* ozonolize, ethylene-propylene-dienerubber, ethylidene-norbornene, dicyclopentadiene, adhesivecomposition.

*Ozonolize of ethylene-propylene-diene rubber is carried out. It is shown that the increase in degree of ozonolize leads to introduction of bigger number of oxygen containing functional groups. Optimum degree of ozonolize of rubbers, which are used as glue composition is established.*

Резины на основе этиленпропилендиенового каучука (СКЭПТ) нашли широкое применение в изделиях, подвергающихся атмосферным воздействиям. Преимущества СКЭПТ определяются особенностями его структуры. Отсутствие двойных связей в главной цепи макромолекулы обеспечивает резинам на его основе термо-, атмосферо-, озоностойкость, устойчивость к окислению и воздействию ультрафиолетовых лучей, прочность, эластичность и морозостойкость. Неполарная природа каучука определяет его стойкость к действию полярных сред. Недостатком СКЭПТ является плохая адгезия, что объясняется отсутствием функциональных групп в структуре макромолекул.

Для анализа адгезионных свойств резины на основе СКЭПТ был использован кислотно-основной подход [1]. Были определены энергетические характеристики и параметр кислотности поверхности резины на основе СКЭПТ [2]. Показано, что резина на основе СКЭПТ не характеризуется преобладанием кислотных или основных функциональных протоно-донорных групп в поверхностном слое. Это свидетельствует о низкой адгезионной способности данного вулканизата.

Улучшить адгезионные свойства этиленпропилендиенового каучука можно путем введения в структуру макромолекул функциональных групп.

Известны [3] различные способы модификации этиленпропилендиеновых каучуков: хлорирование с целью улучшения его свойств и возможности совулканизации с другими каучуками; модификация СКЭПТ 1,2-присоединением N-хлоротиосульфонамидами по олефиновым участкам. Менее исследованы такие модификаторы как N-хлорокикарбоксоамид и имиды, которые также реагируют со СКЭПТ, образуя модифицированные продукты, совулканизуемые в смесях с полибутадиенами.

Одним из привлекательных методов функционализации непредельных каучуков кислородсодержащими группами является их

озонлиз, который протекает в мягких условиях, поэтому он легко реализуем [4].

Озонлиз проводили в стеклянном барботажном реакторе с пористым дном, в который помещали раствор СКЭПТ. В качестве растворителя применяли толуол. Температура 20 °С. Через реактор продували озонкислородную смесь. Расход озонкислородной смеси 40 л/ч, концентрация озона 25 мг/л.

Озонлизу был подвергнут этиленпропилендиеновый каучук с различными третьими сомономерами: дициклопентадиеном (ДЦПД) и этилиденнорборненом (ЭНБ). В работе использовали СКЭПТ производства ОАО «Нижнекамскнефтехим» (ТУ 2294-022-05766801-2002). Ориентировочную степень озонлиза (%) определяли исходя из времени, необходимого для полного исчерпания двойных углерод-углеродных связей в процессе озонлиза.

При пропускании струи озона через раствор полимера в начальной стадии реакции озон поглощается почти полностью и только к моменту исчерпания двойных связей начинается заметный пророскок озона [5].

Ранее [6] нами были изучены особенности озонлиза этиленпропилендиеновых каучуков с ДЦПД и ЭНБ. Было показано, что озонирование СКЭПТ с различными третьими сомономерами приводит к введению различного количества функциональных групп. Озонлиз СКЭПТ с дициклопентадиеном позволяет ввести большее количество карбоксильных групп.

Методом ИК-спектроскопии было доказано, что увеличение степени озонлиза приводит к возрастанию содержания карбонильных групп в структуре этиленпропилендиенового каучука с ДЦПД. На рис. 1 показано колебание карбонильных групп ( $1718 \text{ см}^{-1}$ ) в каучуках различной степени озонлиза.

Таким образом, можно сделать вывод, что увеличение степени озонлиза приводит к возрастанию количества кислородсодержащих функциональных групп.

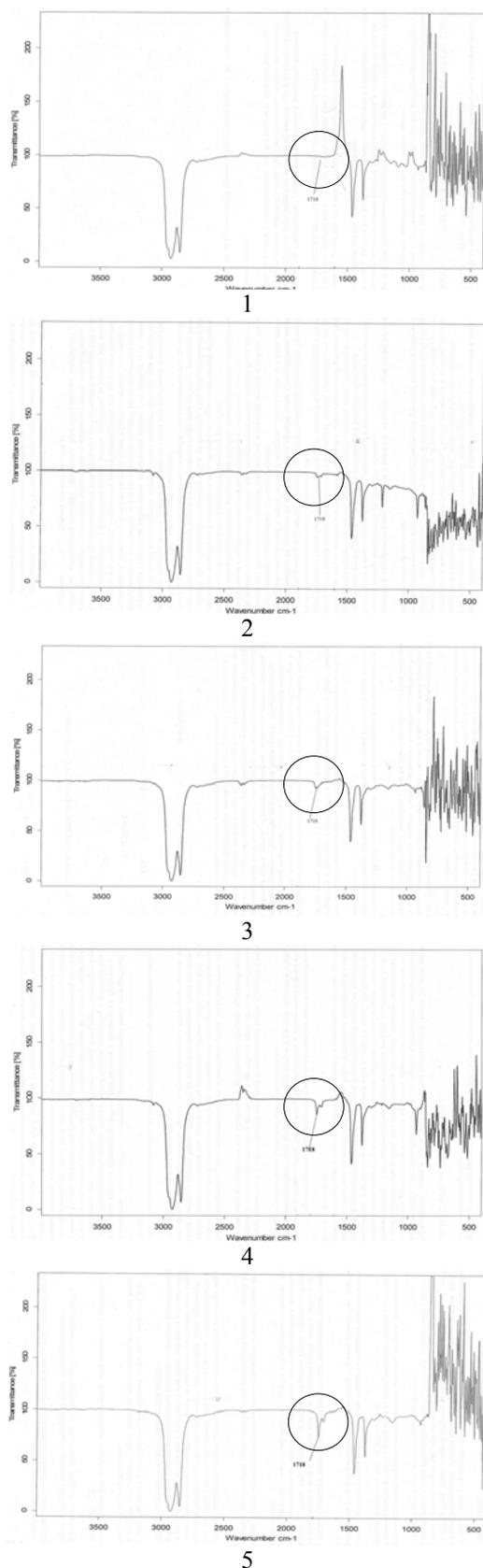


Рис. 1 – ИК-спектр СКЭПТ разной степени озонирования: 1 – не озонированный; 2 – 25%; 3 – 50%; 4 – 75%; 5 – 100%

10 % растворы каучуков разной степени озонирования использовали в качестве клеев. Склеиванию подвергались резиновые пластины на

основе СКЭПТ друг с другом и металлом (сталь Ст3). На поверхность склеиваемых образцов кисточкой наносили равномерный слой испытуемого клея в 2 приема с просушкой каждого слоя в течение 20 минут. Склеивание проводили в прессе при температуре 143 °С в течение 40 минут.

Расслаивание образцов проводили через 24 часа после склеивания с помощью разрывной машины «Monsanto T-10» в соответствии с ГОСТ 28966.1-91.

Под прочностью склеивания при расслаивании ( $P_{рас}$ ) понимается усилие, действующее на ограниченном участке по всей ширине образца, необходимое для их отделения на 1 см ширины образца [4].

Влияние степени озонирования каучуков на их клеящую способность в случае склеивания резины между собой приведено на рис. 2.

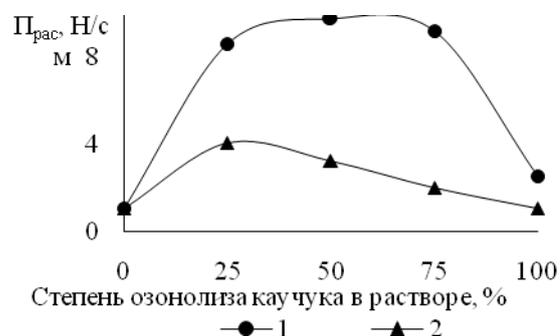


Рис. 2 – Зависимость прочности склеивания при расслаивании системы «резина-резина» от степени озонирования каучука, входящего в состав клея. В качестве компонента клея выступает озонированный каучук: 1 – СКЭПТ (ДЦПД), 2 – СКЭПТ (ЭНБ)

Лучшие результаты достигнуты при использовании в качестве клея раствора озонированного СКЭПТ с дициклопентадиеном. При этом максимальные значения прочности склеивания (~ 9 Н/см) достигаются при степени озонирования каучуков 25-75 %. В случае использования в качестве клея раствора не озонированного каучука прочность склеивания составила 1 Н/см.

Для склеиваемых образцов «резина-металл» наилучшая прочность склеивания (2,5 Н/см) была достигнута при использовании клея, компонентом которого является озонированный СКЭПТ (ДЦПД) со степенью озонирования 100%.

Таким образом, озонированием этиленпропилендиенового каучука можно получить клеевые композиции, позволяющие существенно повысить прочность склеивания при расслаивании в системах «резина-резина» и «резина-металл».

### Литература

1. И.А. Старостина, О.В. Стоянов, Н.В. Махрова, Д.А. Нгуен, М.С. Перова, Р.Ю. Галимзянова, Е.В. Бурдова, Ю.Н. Хакимуллин, *КЛЕИ. ГЕРМЕТИКИ. ТЕХНОЛОГИИ*, 11, 19-21 (2011);

2. А.И. Валиуллина, Е.И. Григорьев, С.И. Вольфсон, *Вестник КГТУ*, **17**, 2, 205-206 (2014);
3. Дж.Марк, Б. Эрман, Ф. Эйрич, *Каучук и резина. Наука и технология*. Издательский Дом «Интеллект», Долгопрудный, 2011. 768 с.
4. А.Е. Хазова, Н.Н. Шугурова, Е.И. Григорьев, И.С. Докучаева, А.Г. Ликумович, Я.Д. Самуилов, *Высокомолекулярные соединения*, **43**, 11, 1921-1926 (2001);
5. С.Д. Разумовский, Г.Е. Заиков, *Озон и его реакции с органическими соединениями*. Наука, Москва, 1974. 322 с.
6. А.И. Валиуллина, Е.И. Григорьев, С.И. Вольфсон, *Вестник КГТУ*, **16**, 21, 193-195 (2013);
7. Л.Х. Айрапетян, В.Д. Заика, Л.Д. Елецкая, Л.А. Яншина, *Справочник по клеям*. Химия, Ленинград, 1980. 304 с.

---

© **А. И. Валиуллина** – асп. каф. химии и технологии переработки эластомеров КНИТУ, zamalsu@yandex.ru; **Е. И. Григорьев** – канд. хим. наук, доц. кафедры технологии синтетического каучука КНИТУ, grigoriev@kstu.ru; **С. И. Вольфсон** – д-р техн. наук, проф., зав. каф. химии и технологии переработки эластомеров КНИТУ, svolfson@kstu.