

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 конструкционных 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 рецептур 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 эпоксицирование, которое представляет собой процесс введения в структуру каучука эпоксидных групп. Эпоксицированные каучуки отличаются повышенной адгезией к металлам, дереву, синтетическим волокнам; большей атмосферостойкостью и лучшими физико-механическими показателями [1,2]. Эпоксицирование может осуществляться как с помощью озонирования самого каучука, так и непосредственно в растворах путём введения эпоксисодержащих 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 эпоксидных 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 течении 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 $(24 \pm 0,5)$ 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 эпоксицирования хлорированного натурального каучука [4], происходит возможная первоначальная деструкция макромолекул каучука, что на графиках доказывалось 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 аминосодержащей модифицирующей добавки позволит стабилизировать макрорадикалы, образующиеся в результате озонирования, а также усилить прочность связи резин друг с другом.