

**В. Ф. Каблов, Н. А. Кейбал, С. Н. Бондаренко,
Д. А. Провоторова, Г. Е. Заиков, С. Ю. Софьина**

ОЗОНИРОВАНИЕ КАК СПОСОБ МОДИФИКАЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ КАУЧУКОВ С ЦЕЛЬЮ УЛУЧШЕНИЯ ИХ АДГЕЗИОННЫХ СВОЙСТВ

Ключевые слова: озонирование, модификация, непредельные каучуки, вулканизаты, клеевые составы.

Рассмотрена модификация непредельных каучуков путём озонирования с целью повышения адгезионных характеристик клеевых составов на их основе. Изучен механизм образования макрорадикалов в ходе озонирования, а также влияние времени обработки на адгезионные свойства каучуков. 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 %.

Keywords: ozonation, modification, unsaturated rubbers, vulcanizates, adhesives.

A modification of unsaturated rubbers by ozonation to improve the adhesion characteristics of adhesive compounds based on them was considered. The mechanism of the formation of macro-radicals during ozonation, and the impact of processing time on the adhesive properties of rubbers were studied. It was revealed that the best results compared with the original values are reached at the time of ozonation 1 hour, adhesion strength increases by 10-70%.

Введение

В настоящее время, 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 проблема 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.

На сегодняшний день существует несколько способов модификации каучуков. К ним относят физические, химические, фотохимические, модификация биологически активными системами, механические, а также их сочетания друг с другом.

Эпоксидирование, являясь одним из вариантов химической модификации, представляет собой процесс введения в структуру полимера эпоксидных групп, которые, в свою очередь, и улучшают его свойства. Материалы на основе эпоксидированных каучуков демонстрируют высокие физико-механические показатели, отвечают требованиям к прочностным и диэлектрическим характеристикам, а также проявляют хорошую адгезию к металлам, которая достигается вследствие высокой адгезионной активности эпокси-групп. Благодаря этим свойствам указанные каучуки находят применение в качестве покрытий для металлов и пластмасс, адгезивов, замазок и заливочных компаундов в электро-

технике, микроэлектронике и других областях техники [1].

Хлорированный натуральный каучук (ХНК) используется как добавка в клеевых составах на основе хлоропренового каучука, которые, в свою очередь, широко применяются в промышленности для склеивания резин различных марок с металлами или друг с другом [2]. В качестве самостоятельного пленкообразующего полимера ХНК в составе клеев применяется реже.

Синтетический изопреновый каучук является аналогом натурального каучука, применяемого в составе большинства резиновых клеев, но ввиду своей низкой когезионной прочности в клеевых составах применяется гораздо реже.

В связи с этим определённый интерес представляют исследования, посвященные разработке клеевых композиций на основе указанных каучуков с улучшенными адгезионными показателями к материалам различной природы, что может быть достигнуто путем модификации самого пленкообразующего полимера [3].

Методика эксперимента

В данной работе исследовалась возможность эпоксидирования хлорированного натурального и изопренового каучуков с целью улучшения адгезионных характеристик клеев на их основе, поскольку известно, что эпоксидные соединения являются хорошими пленкообразователями в клеевых составах, а также повышают общую вязкость композиций.

Введение эпоксидных групп в состав полимера осуществляли с помощью процесса озонирования, поскольку озон отличается высокой реакционной способностью по отношению к двойным связям, ароматическим структурам и С-Н группам макроцепи.

В ходе озонирования варьировалось время проведения процесса (0,5-2 ч). Концентрация озона

($5 \cdot 10^{-5}$) и температура (23°C) поддерживались постоянными.

Далее были приготовлены клеевые составы на основе озонированных каучуков.

Клеевые композиции на основе озонированных ХНК представляли собой 20%-е растворы озонированного каучука в органическом растворителе – этилацетате. Клеевые составы на основе озонированного изопренового каучука представляли собой 5%-е растворы в нефрасе.

Склеивание проводилось при температуре $18-25^{\circ}\text{C}$, 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 $(24 \pm 0,5)$ 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.

Обсуждение результатов

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

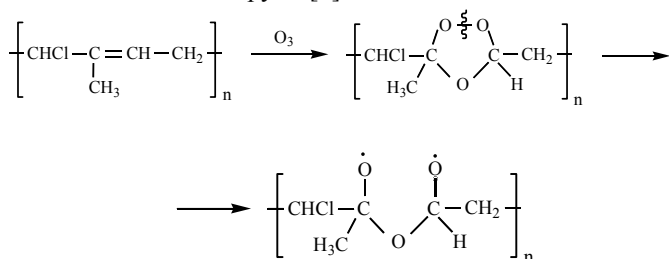


Рис. 1 – Реакция образования макро-радикала (на примере ХНК)

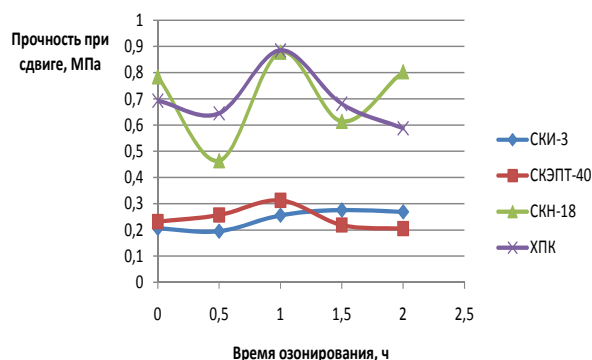
Образовавшиеся макро-радикалы взаимодействуют с макромолекулами каучука, который является основой подложки, за счёт чего и обеспечивается более высокая прочность склеивания.

Вначале в работе исследовались хлорированные натуральные каучуки (ХНК) трёх марок: CR-10, CR-20 и S-20. Результаты, полученные при озонировании этих каучуков, представлены на рис. 2.

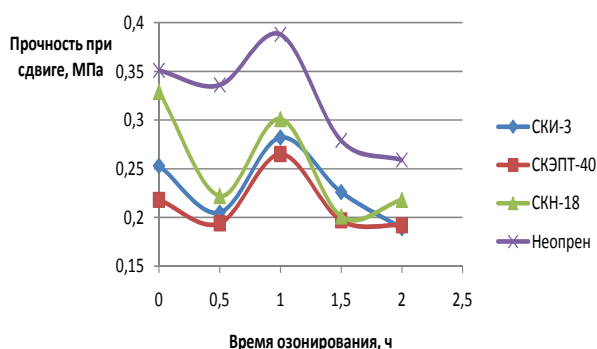
Снижение адгезионной прочности при $\tau = 0,5$ ч может быть связано с предварительной деструкцией макромолекул под действием реакционно-способного озона.

Из рис. 2 видно, что максимальные значения наблюдаются при времени озонирования 1 час. Улучшение прочности клеевого крепления резин на

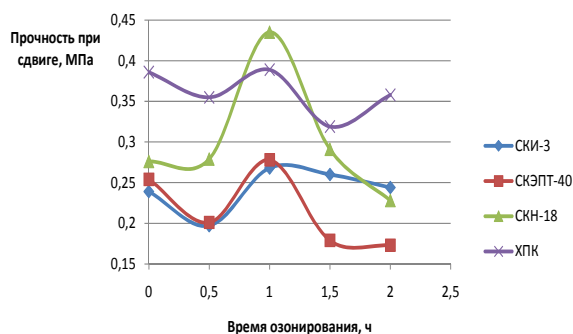
основе различных каучуков составляет при этом 10-40%.



а



б



в

Рис. 2 – Влияние времени озонирования на прочность при сдвиге при склеивании вулканизатов клеевыми составами на основе ХНК марок S-20 (а), CR-10 (б), CR-20 (в) соответственно

На рис. 3 приведены данные по изменению прочности при сдвиге в зависимости от марки каучука и типа склеиваемой подложки при оптимальном времени озонирования.

Следует отметить, что экстремальный характер вышеуказанных зависимостей может быть объяснен диффузионным характером взаимодействия между адгезивом и субстратом. Поскольку, как видно из рисунков, с увеличением содержания в адгезиве функциональных групп адгезионная прочность, достигнув определенного предела, начинает снижаться. В таком случае способностью к диффузии обладают только молекулы адгезива [5].

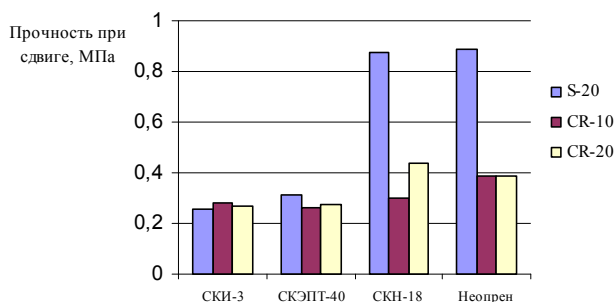


Рис. 3 – Изменение прочности при сдвиге для разных марок ХНК в зависимости от типа склеиваемой подложки ($\tau = 1$ ч)

Изопреновый каучук также подвергался действию озона при соблюдении тех же параметров, что и для ХНК. Результаты показаны на рис. 4.

Данные рис. 4 подтверждают неоднозначность протекания процесса озонирования. При времени озонирования SKI-3 равном 15 мин, как и в случае эпексидирования хлорированного натурального каучука [6], 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.

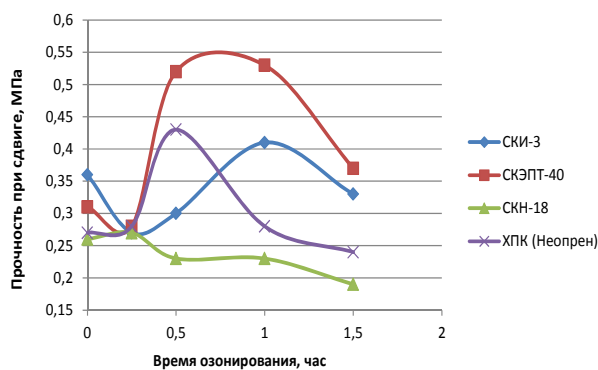


Рис. 4 - Влияние времени озонирования на адгезионную прочность композиций на основе синтетического изопренового каучука

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.

Заключение

Таким образом, озонирование может быть использовано в качестве эффективного способа повышения адгезионных свойств каучуков при модификации пленкообразующих полимеров, входящих в состав клеев. Меняя один из параметров в процессе озонирования можно добиться такого содержания эпоксидных групп, при котором показатели адгезионной прочности будут максимальными.

Литература

1. 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.
2. Донцов, А.А., Лозовик, Г.Я., Новицкая, С.П. Хлорированные полимеры. – М.: Химия, 1979. – 232 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. Заиков, Г.Е. Почему стареют полимеры // Соросовский образовательный журнал. Том 6, №12, 2000. – с. 52.
5. Берлин, А.А., Басин, В.Е. Основы адгезии полимеров; Химия: Москва (SU), 1969, 320 с.
6. Ozonation of chlorinated natural rubber and Studying its Adhesion Characteristics / N.A. Keibal, S.N. Bondarenko, V.F. Kablov, D.A. Provotorova // Rubber: Types, Properties and Uses / ed. by Gabriel A. Popa. – N.Y.: Nova Publishers, 2012. - P. 275-280.

© В. Ф. Каблов - Волжский политехн. ин-тут (филиал) Волгоградского госуд. технич. ун-та; Н. А. Кейбал - Волжский политехн. ин-тут (филиал) Волгоградского госуд. технич. ун-та; С. Н. Бондаренко - Волжский политехн. ин-тут (филиал) Волгоградского госуд. технич. ун-та; Д. А. Провоторова - Волжский политехн. ин-тут (филиал) Волгоградского госуд. технич. ун-та, d.provotorova@gmail.com; Г. Е. Заиков – д.т.н. проф. КНИТУ; С. Ю. Софьина – к.т.н., доц. КНИТУ.