

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

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ОЗОНОЛИЗА В КАЧЕСТВЕ КОМПОНЕНТОВ КЛЕЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ

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

С помощью кислотно-основного подхода показана низкая адгезионная способность резины на основе этиленпропилендиенового каучука. Проведен озонлиз тройного этиленпропиленового каучука с различными третьими сомономерами. Продукты озонлиза использованы в качестве компонентов клеевых композиций.

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

By means of the acid and main approach low adhesive ability of rubber on the basis of ethylene-propylene-diene rubber is shown. It is carried out ozonolize threefold ethylene-propylene rubber with various third somonomers. Products of ozonolize are used as components of glue compositions.

В настоящее время широкое распространение получило использование озона в различных химических процессах. Озон – один из самых сильных окислителей: его редокс-потенциал, равный 2,07 В, уступает только фтору. Химические свойства вытекают из структуры: озон обладает большим запасом энергии и сравнительно легко отдает атом кислорода [1]. Окисление органических соединений озоном представляет собой сложный процесс, включающий ряд молекулярных и радикальных реакций, приводящих к образованию кислородсодержащих соединений – пероксидов, кислот, спиртов, кетонов [2].

Резины на основе этиленпропилендиеновых каучуков (СКЭПТ) обладают высокой озono-, кислородо-, погодо-, теплостойкостью, стойкостью к действию ряда агрессивных сред. Вулканизаты характеризуются высокими диэлектрическими показателями, достаточно высокой прочностью на разрыв, эластичностью по отскоку, повышенным сопротивлением истиранию, в то же время обладают низкой адгезией к различным субстратам [3].

Для анализа адгезионных свойств резины на основе СКЭПТ был использован кислотно-основный подход. Согласно этому подходу, наилучшее взаимодействие в адгезионном соединении достигается тогда, когда один из соединяемых материалов обладает преимущественно кислотными свойствами, а другой – основными. Кислотно-основные свойства материалов оценивают методами смачивания. Одной из показательных характеристик данных свойств является параметр кислотности D , являющийся причиной различия в смачивании исследуемых поверхностей тестовыми основаниями и тестовыми кислотами [4]. Определены энергетические характеристики и параметр кислотности поверхности резины на основе СКЭПТ (табл. 1).

Резина на основе СКЭПТ не характеризуется преобладанием кислотных или основных функциональных протонно-донорных групп в поверхностном слое. Это свидетельствует о низкой адгезионной способности данного вулканизата.

Нами предпринята попытка озонлиза тройного этиленпропилендиенового каучука в растворе и использования продуктов озонлиза в качестве компонентов клеевых композиций для склеива-

ния резин на основе СКЭПТ. В работе использовали СКЭПТ производства ОАО «Нижекамскнефтехим» (ТУ 2294-022-05766801-2002).

Таблица 1 – Поверхностные энергетические характеристики и параметры кислотности поверхности исследуемых образцов

Поверхность	D , (мН/м) ^{0,5}	γ_s^{ab} , мН/м	γ_s^d , мН/м	γ_{ss} , мН/м
Резина на основе СКЭПТ	0.01	0.2	26.36	26.57

Озонлиз проводили в стеклянном барботажном реакторе с пористым дном, в который помещали раствор каучука. В качестве растворителя применяли толуол. Расход озонкислородной смеси 40 л/ч, концентрация озона 25 мг/л. Озонлиз проводили при комнатной температуре.

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

Процесс озонлиза СКЭПТ как с дициклопентадиеном (ДЦПД), так и с этилиденнорборненом (ЭНБ) в качестве третьих сомономеров сопровождается образованием межмолекулярных сшивок [6]. В связи с этим озонлиз проводили в присутствии «перехватчика» карбонилсоединений – бутилового спирта.

10 % раствор озонированного каучука использовали в качестве клея. Склеиванию подвергались резиновые пластины на основе тройного этиленпропиленового каучука. На поверхность резиновых 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 (Прас) понимается усилие, действующее на огра-

ниченном участке по всей ширине образца, необходимое для их отделения на 1 см ширины образца [7].

Была проверена клеящая способность растворов каучуков СКЭПТ с ДЦПД и ЭНБ, не озонированных и подвергнутых озонированию до полного истощения двойных связей. Результаты испытаний представлены на рисунке 1.

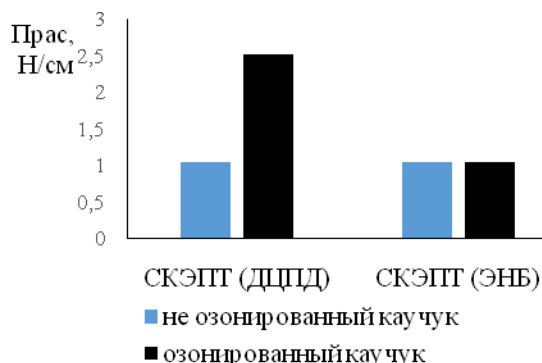


Рис. 1 – Прочность склеивания при расслаивании системы «резина – резина»

В работе [8] показано, что озонирование СКЭПТ с ДЦПД приводит к образованию большего количества кислородсодержащих функциональных групп, что приводит к увеличению адгезионных свойств. В связи с этим в дальнейших экспериментах использовали тройной этиленпропиленовый каучук, в котором третьим сомономером является дициклопентадиен.

В связи с тем, что галоидированные бутилкаучуки характеризуются повышенной адгезией [3], решено добавлять их в клеевые композиции. Склеивание проводилось при использовании клеевых композиций, включающих функционализированный тройной этиленпропиленовый каучук, бутилкаучук (БК), хлорированный (ХБК) и бромированный (ББК) бутилкаучуки в различных соотношениях (композиции 1 – 13). Рецептуры клеевых композиций представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Рецептуры клеевых композиций

	Клеевая композиция												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
СКЭПТ -50 (ДЦПД) озонир.	10	7.5	5	2.5	7.5	5	2.5	7.5	5	2.5			
БК		2.5	5	7.5							10		
ББК					2.5	5	7.5					10	
ХБК								2.5	5	7.5			10
Толуол	80	82.5	85	87.5	82.5	85	87.5	82.5	85	87.5	90	90	90
Бутанол	10	7.5	5	2.5	7.5	5	2.5	7.5	5	2.5			

Результаты испытаний представлены на рисунке 2.

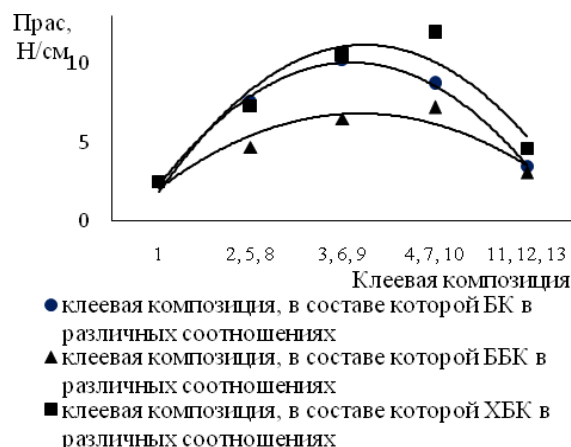


Рис. 2 – Зависимость прочности склеивания при расслаивании системы «резина – резина» от соотношения каучуков в клеевой композиции

Лучшие результаты были достигнуты при использовании композиции, в состав которой входили озонированный СКЭПТ и ХБК. Увеличение прочности склеивания объясняется явлением синергизма: наилучшая совместимость клеевой композиции с поверхностью склеиваемых образцов за счет СКЭПТ и увеличение клеящей способности за счет ХБК. Проверена клеящая способность раствора ХБК. Прочность склеивания при расслаивании составила 4,6 Н/см.

Таким образом показано, что озонированный тройной этиленпропиленовый каучук может быть использован в качестве компонента клеевой композиции.

Литература

- В.В. Лунин, М.П. Попович, С.Н. Ткаченко. *Физическая химия озона*. МГУ, Москва, 1998. 480 с.
- Е.И. Григорьев, Н.Н. Шишкина, Л.Р. Зайнуллина, А.А. Петухов, *Вестник Казанского технологического университета*, **15**, 21, 99-101 (2012)
- П.И. Захарченко, Ф.И. Яшунская, В.Ф. Евстратов, П.Н. Орловский. *Справочник резинщика*, Химия, Москва, 1971. 608 с.
- И.А. Старостина, О.В. Стоянов. *Кислотно-основные взаимодействия и адгезия в металл-полимерных системах*. КГТУ, Казань, 2010. 195 с.
- С.Д. Разумовский, Г.Е. Заиков. *Озон и его реакции с органическими соединениями*, Наука, Москва, 1974. 322 с.
- 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)
- Л.Х. Айрапетян, В.Д. Заика, Л.Д. Елецкая, Л.А. Яншина. *Справочник по клеям*, Химия, Ленинград, 1980. 304 с.
- А.И. Валиуллина, Е.И. Григорьев, С.И. Вольфсон, *Вестник Казанского технологического университета*, **16**, 21, 193-195 (2013)