

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 электротехнике, 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 плёнкообразователями 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°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. Обсуждение результатов 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 макрорадикала (на примере ХНК) Образовавшиеся макрорадикалы 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 реакционноспособного 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

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 СКИ-3 равном 15 мин, как и в случае эпоксидирования 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 эпоксигруппами, 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.