

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-основной 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 протоно-донорных групп в поверхностном слое. Это свидетельствует о низкой адгезионной способности данного вулканизата. Нами предпринята попытка озонолиза тройного этиленпропилендиенового каучука в растворе и использования продуктов озонолиза в качестве компонентов клеевых композиций для склеивания 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 _{sub}	γ _{sd} , мН/м	γ _s , мН/м	Резина на основе СКЭПТ
0.01	0.2	26.36	26.57	

Озонолиз 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. Озонолиз 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 озонолиза 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 ограниченном 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 исчерпания 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.

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	7.5	5	2.5
БК	2.5	5	7.5	10	ББК	2.5	5	7.5	10	ББК	2.5	5	7.5
ХБК	2.5	5	7.5	10	Толуол	80	82.5	85	87.5	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	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.