

**ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ СТРУКТУРИРОВАНИЯ
ЭЛАСТОМЕРОВ НА ИХ АДГЕЗИЮ К ВОЛОКНООБРАЗУЮЩИМ
ПОЛИМЕРАМ**

**I. ВЛИЯНИЕ ВУЛКАНИЗАЦИИ СЕРОЙ НА АДГЕЗИЮ РЕЗИН
К ВОЛОКНООБРАЗУЮЩИМ ПОЛИМЕРАМ**

***В. Г. Раевский, С. С. Вогоценский, И. В. Ливанова,
З. Д. Штейнберг***

В настоящее время в литературе имеется весьма значительное количество работ, посвященных вопросам адгезии полимеров [1—3]. Однако подавляющее большинство из них рассматривает взаимодействие полимеров применительно к таким объектам или в таких условиях, когда возможность каких-либо изменений структуры полимеров практически исключается. С другой стороны, можно назвать ряд полимеров, которые претерпевают структурные изменения или в процессе изготовления из них изделий, или при эксплуатации этих изделий.

При этом могут иметь место два случая: либо оба находящихся в контакте полимера структурируются или деструктурируются, либо структурные изменения претерпевает только один из них. К последнему случаю относится процесс вулканизации резино-тканевых изделий. В связи с тем, что эти изделия имеют широкое распространение в народном хозяйстве, выяснение роли структурирования резин при формировании адгезионного шва безусловно имеет теоретическую и практическую значимость. Известно, что при изготовлении шин, приводных ремней, транспортерных лент, рукавов, резино-тканевых материалов и т. д. эксплуатационные свойства изделий в огромной степени определяются прочностью связи резин с текстильным каркасом [2]. Следует учитывать также, что эксплуатация многих из этих изделий сопровождается дополнительным структурированием резины.

Вулканизация резино-тканевых изделий сопровождается двумя процессами, противоположно влияющими на взаимодиффузию элементов молекул, находящихся в контакте полимеров. С одной стороны, во время вулканизации протекает взаимодиффузия полимеров, причем в тем большей степени, чем выше температура вулканизации. С другой стороны, структурирование резины при вулканизации снижает в предельном случае до нуля способность элементов ее макромолекул к диффузии.

Кроме того, вулканизация резин сопровождается их уплотнением, что может вызывать возникновение и увеличение (по мере вулканизации) дополнительных напряжений в адгезионном шве. Это может приводить к общему ослаблению усилий, необходимых для разрушения шва. Таким образом, можно ожидать, что вследствие наличия указанных выше процессов зависимость адгезии резин к волокнообразующим полимерам от продолжительности вулканизации будет описываться кривой, проходящей через максимум. Подобные кривые и были получены авторами ранее [4,5].

Целью настоящей серии сообщений является изучение найденной зависимости и выяснение влияния на нее типа связей, могущих образовывать пространственную сетку при вулканизации.

В качестве адгезивов в данной работе были выбраны резиновые смеси на основе эластомеров различной полярности, содержащие оптимальные для примененных каучуков вулканизующие группы (табл. 1). В качестве субстратов применяли пленки перфолья ПК-4 (поликаапролактама) и целлофана (гидратцеллюлозы). Получение образцов и их вулканизацию проводили в условиях, аналогичных описанным ранее [4].

Таблица 1
Состав резиновых смесей

Наименование компонентов в смеси	Содержание ингредиентов смесей в вес. частях на 100 вес. частей каучука				
СКН-26	100	—	—	—	—
СКС-30А	—	100	—	—	—
СКС-30АРМ-15	—	—	100	—	—
Бутилкаучук	—	—	—	100	—
Сера	2,0	2,0	2,0	2,0	—
Меркаптобензотиазол	1,0	—	—	0,65	—
Дифенилгуанидин	—	0,75	0,5	—	—
Дибензотиазолидисульфид	—	0,7	2,0	—	—
Тетраметилентиурамдисульфид	—	—	—	—	1,3
Окись цинка	5,0	5,0	5,0	5,0	—
Стеариновая кислота	2,0	2,0	4,0	2,0	—
Сажа ламповая	25,0	25,0	25,0	25,0	—
Неозон Д	1,0	1,0	1,0	1,0	—

На рис. 1 представлено изменение специфической адгезии (определенной методом расслаивания) в зависимости от степени вулканизации резин. На оси абсцисс отложены: сверху — молекулярный вес M_c участка цепи эластомера, заключенного между двумя узлами пространственной сетки, и снизу — время вулканизации, необходимое для достижения данной степени вулканизации.

Изображенная на рис. 1 графическая зависимость получена по данным, характеризующим зависимость адгезии от времени вулканизации, приведенным авторами ранее [4], и по величинам M_c , определенным нами для исследованных резин в процессе вулканизации по известному методу Флори — Ренера при набухании в бензole¹ (табл. 2).

Таблица 2
Значения M_c для различных резин в зависимости от времени вулканизации

Резина на основе	Время вулканизации в минутах:								
	5	9	12	14	18	22	44	66	88
СКН-26	22000	9000	—	6200	—	5600	5400	—	5200
СКС-30А	28000	10000	—	6600	—	5700	5300	5300	5400
СКС-30АРМ-15	—	85000	40000	20000	9000	5600	5000	5000	4800
Бутилкаучук	—	—	19000	17000	7600	6000	4500	4300	4200

В связи с высокими значениями адгезии резин из бутилкаучука и СКС-30АРМ-15 масштаб оси ординат на рис. 1, а и 1, б уменьшен вдвое по сравнению с масштабом на рис. 1, в и 1, г.

¹ В обоих случаях вулканизацию производили в одинаковых условиях на непрерывном барабанном вулканизаторе типа «Берсторф» [4].

При рассмотрении рис. 1 обращает на себя внимание следующее. Характер кривых. Независимо от типа исследуемых полимеров степень их структурирования оказывает существенное влияние на величину специфической адгезии резин к пленкам волокнообразующих полимеров. Во всех случаях наблюдается резкое падение специфической адгезии после достижения определенной степени структурирования. Эта степень структурирования названа нами предельной степенью структурирования резины при вулканизации, при которой еще обеспечиваются высокие значения величины специфической адгезии.

Как следует из рис. 1, предельная степень структурирования (характеризуемая соответствующим значением M_c) не зависит от природы находящихся в контакте полимеров. Резкий спад величины адгезии наступает по-

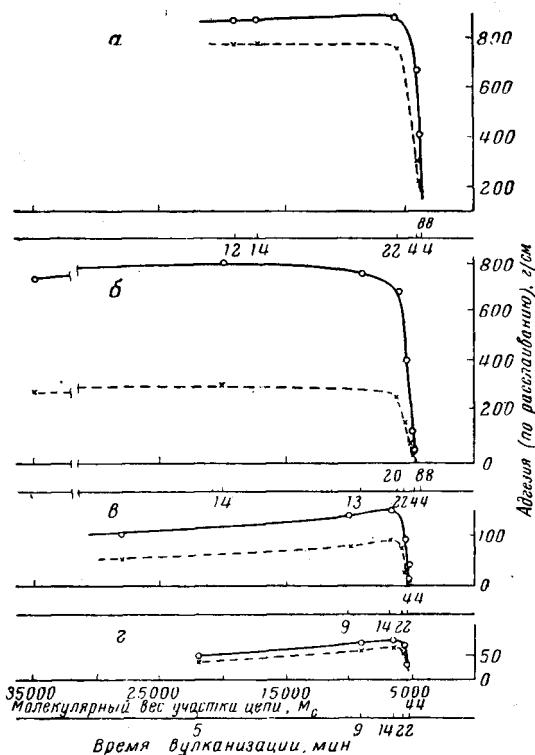


Рис. 1. Влияние структурирования при вулканизации на адгезию резинового покрытия к пленкам волокнообразующих полимеров.

Резиновые покрытия: а — из бутилкаучука; б — из СКС-30АРМ-15; в — из СКС-30А; г — из СКН-26. Сплошные кривые — к поликарбонатам (перфорь), пунктирные — к гидратцеллюзопе (целлофан)

ле достижения степени структурирования, соответствующей среднему значению молекулярного веса отрезка цепи, заключенного между двумя узлами пространственной сетки, равному ≈ 6000 .

Резкое снижение адгезии после достижения предельной степени структурирования обусловлено, по нашему мнению, возникновением в зоне контакта напряжений, являющихся следствием уплотнения (усадки) резины при структурировании в процессе вулканизации и усадки при охлаждении после вулканизации.

Возникновение подобных напряжений в адгезионном шве и их влияние на адгезионную прочность наблюдалось при изучении адгезии желатины к стеклу [6, 7]. Наличие напряжений, вероятно, может приводить к обратной диффузии уже проникших в субстрат молекул адгезива или их элементов¹, что вызывает соответствующее падение величины адгезии. На влияние усадочных напряжений на адгезию указывают данные рис. 2. На этом рисунке представлено изменение адгезии резины из каучука СКС-30 АРМ-15 к перфорю в процессе вулканизации для образцов, отличающихся только толщиной слоя резины. Из рис. 2 следует, что наличие максимума характерно для всех исследованных образцов, но величина адгезии тем выше, чем меньше толщина резинового слоя. Это, очевидно,

¹ Адгезия изученных в настоящей работе пар «адгезив—субстрат» обусловлена, очевидно, диффузией сегментов молекулярных цепей, а не молекул в целом, так как непременным условием полной коалесценции совмещающихся полимеров в зоне адгезионного шва является вязко-текущее состояние этих полимеров.

обусловлено тем, что с увеличением толщины резинового слоя в образце напряжения в зоне контакта, обусловленные усадкой резины, возрастают.

Порядок расположения кривых. Расположение кривых на рис. 1 подтверждает влияние диффузии на адгезию эластомеров к высокомолекулярным субстратам.

Действительно, наибольшая адгезия к изученным субстратам наблюдается для бутилкаучука. Известно, что это практически неполярный эластомер с линейной структурой, молекулярный вес которого весьма мал

по сравнению с молекулярными весами других эластомеров (средний весовой молекулярный вес бутилкаучука в нашем случае составлял 32000). Низкий молекулярный вес этого полимера обуславливает наличие в нем значительного количества молекулярных концов, особенно легко диффундирующих в субстрат. Кроме того, отсутствие в молекулярных цепях каких-либо громоздких подвесков, могущих создавать стерические препятствия при диффузии, также способствует этому процессу. Наконец, диффузии способствует отсутствие в бутилкаучуке полярных и поляризующихся

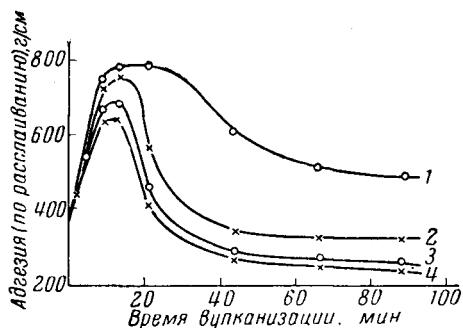


Рис. 2. Влияние толщины резинового слоя на изменение его адгезии к перфолю в процессе вулканизации.

Толщина резинового слоя, мм: 1 — 0,15; 2 — 0,25; 3 — 0,50; 4 — 0,80

групп, могущих усиливать взаимодействие молекул друг с другом и этим самым понижать гибкость его цепей.

Наличие у молекул СКС-30 АРМ-15 и СКС-30А громоздких фенильных подвесков, а также высокий молекулярный вес этих полимеров обуславливают значительно меньшие величины адгезии бутадиенстирольных каучуков СКС-30А и СКС-30АРМ-15. Последний отличается от обычного низкотемпературного бутадиенстирольного каучука СКС-30А только содержанием 15 частей автала № 18, введенного в сополимер в процессе его изготовления. Несмотря на меньшую концентрацию молекул этого сополимера в зоне контакта по сравнению с СКС-30А, обусловленную наличием масла в его составе, этот сополимер обладает значительно большей адгезией к обоим испытывавшимся субстратам.

Учитывая, что рассматриваемые сополимеры имеют одну и ту же химическую природу, остается полагать, что большая адгезия маслонаполненного эластомера обусловлена большей подвижностью его молекулярных цепей из-за присутствия между ними сравнительно маловязкого пластикатора. Такой вывод полностью согласуется с диффузионными представлениями о механизме взаимодействия полимеров при контакте.

И, наконец, минимальная адгезия характерна для бутадиенакрилонитрильного сополимера, что может быть объяснено с позиций диффузионной теории адгезии малой подвижностью элементов молекулярных цепей и высоким взаимодействием между молекулами этого полимера из-за наличия в нем сильно полярных нитрильных групп.

Сравнение адгезии к целлофану и перфолю изученных в настоящей работе адгезивов показывает, что адгезия всегда выше в случае перфоля. По всей вероятности, это обусловлено чрезвычайной жесткостью молекулярных цепей целлюлозы [8] и весьма высокой плотностью их упаковки, обусловленной наличием водородных связей между молекулярными цепями [9]. Подобная структура целлюлозы создает крайне неблагоприятные условия для диффузии элементов молекул адгезива.

Из сказанного выше следует, что вулканизация адгезива обуславливает появление максимума адгезии, соответствующего оптимальной (по адге-

зии) степени вулканизации. Наличие оптимума вулканизации по прочности связи было проверено нами для реальных резино-тканевых материалов на основе целлюлозных, капроновых и стеклянных тканей [5]. И в этих случаях наблюдался аналогичный характер изменения адгезии при увеличении степени вулканизации резин.

Наличие «механической адгезии», не изменяя характера зависимости, приводит только к более высоким значениям общей прочности связи адгезива к ткани по сравнению с соответствующими значениями специфической адгезии к пленкам. Существование оптимума вулканизации по прочности связи в резино-тканевых изделиях и материалах может быть использовано в производственной практике. В настоящее время вулканизация таких изделий производится по режимам, соответствующим оптимуму по физико-механическим свойствам резины, который соответствует степени структурирования при вулканизации, обеспечивающей сетку с молекулярным весом участков цепи $M_c = 5 \div 5,5$ тысяч. Минимальное значение M_c , при котором еще не происходит падение прочности адгезионного шва в случае испытанных резин, равна $6 \div 6,5$ тысяч. При этом, как следует из рис. 1, увеличение продолжительности вулканизации от степени, соответствующей $M_c = 6 \div 6,5$ тысяч, до степени, соответствующей $M_c \approx 5$ тысяч, вызывает снижение специфической адгезии резин к пленкам волокнообразующих полимеров в $3 \div 6$ раз, а прочность связи резин с тканями из целлюлозных, полиамидных и стеклянных волокон снижается в этих условиях в $1,8 \div 3$ раза [4, 5].

Таким образом, путем снижения степени вулканизации слоев резины, непосредственно прилегающих к тканевому каркасу, можно резко повысить прочность связи элементов резино-тканевых изделий и материалов, что в большинстве случаев приведет к увеличению срока службы изделий. Снижение степени вулканизации этих слоев (по сравнению со степенью вулканизации основной массы резины) можно осуществить, не изменяя принятого в настоящее время режима вулканизации данного изделия, путем соответствующего уменьшения содержания вулканизующей группы в резине этих слоев.

Выводы

1. Изучено влияние вулканизации серой резинового покрытия на его адгезию к волокнообразующим полимерам.

2. Установлено наличие предельной степени структурирования резин при вулканизации, после достижения которой происходит резкое падение адгезии резин к волокнообразующим полимерам.

3. Для исследованных резин и волокнообразующих полимеров установлено значение предельной степени структурирования (по величине M_c). Показано, что эта величина практически не зависит от полярности, молекулярного веса, типа второго компонента сополимеризации и подвижности элементов молекул исследованных эластомеров.

4. Показано, что все экспериментальные наблюдения настоящей работы находятся в полном соответствии с диффузионной теорией адгезии.

Московский институт тонкой
химической технологии им. М. В. Ломоносова
Научно-исследовательский институт
резиновой промышленности

Поступила в редакцию
9 I 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. С. С. В о ю ц к и й, Аутогезия и адгезия высокополимеров, Ростехиздат, М., 1960.
2. Сб. Прочность связи между элементами резино-тканевых изделий в производстве и эксплуатации, Госхимиздат, М.—Л., 1956.
3. В. В. Д е р я ги н, С. К. Ж е р е б к о в, А. И. М е д в е д е в а, Докл. АН ССР, 3, 1267, 1956; Коллоидн. ж., 18, 4, 1956.
4. В. Г. Раевский, С. С. В о ю ц к и й, Докл. АН ССР, 135, 133, 1960.
5. В. Г. Раевский, С. С. В о ю ц к и й, Каучук и резина, 1961, № 3, 22.

6. С. А. Шрейнер, П. И. Зубов, Коллоидн. ж., 19, 651, 1957.
7. С. А. Шрейнер, П. И. Зубов, Коллоидн. ж., 22, 497, 1960.
8. В. А. Каргин, П. В. Козлов, Ван Найдчан, Докл. АН СССР, 130, 356, 1960.
9. В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 2, 466, 1960.

**EFFECT OF VARIOUS TYPES OF ELASTOMER STRUCTURATIONS
ON THE ADHESION OF THE ELASTOMERS TO FIBER-FORMING POLYMERS.**

**I. EFFECT OF SULFUR VULCANIZATION ON THE ADHESION
OF RUBBER TO FIBER-FORMING POLYMERS**

V. G. Raevskii, S. S. Voyutskii, I. V. Livanova, Z. D. Steinberg

S u m m a r y

The effect of the vulcanization of rubbers by sulfur on the strength of their adhesion bond to fiber-forming polymers has been investigated. It has been found that the structuration due to vulcanization has an important influence on the strength of the adhesive joint. An optimum degree of vulcanizational structuration corresponding to maximum strength of the adhesive bond has been established. After attaining this degree of structuration (M_{lim}) a sharp fall in strength of the adhesive bond of rubber with the fiber-forming polymers occurs. It has also been shown that M_{lim} is practically independent of the polarity, molecular weight, second copolymerization component and mobility of the elements of the elastomer molecules. The data obtained have been discussed in terms of the diffusion theory of adhesion and it has been shown that they are in full agreement with the theory.