

УДК 678.4.076

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛОТНОСТИ ПОПЕРЕЧНЫХ СВЯЗЕЙ В ЗОНЕ
ХИМИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ РЕЗИН

Е. Б. Тростянская, Г. С. Головкин

Химическое соединение резин, получившее название «химическая сварка» [1–3], основано на известной высокой активности вулканизатов в реакциях с низкомолекулярными веществами. Используя это свойство, удается на различных резинах в течение 1–5 мин. получать соединения, по прочности и теплостойкости не уступающие основному материалу. Оптимальные значения температуры и удельного давления в зоне «химической сварки» колеблются в диапазонах 140–200° и 10–30 кГ/см² соответственно. Предварительная подготовка резиновых образцов состоит в тщательной очистке соединяемых поверхностей с помощью тканевых тампонов, смоченных растворителем, и в нанесении химического вещества, являющегося быстровулканизующим агентом для каучука соединяемой резины. Равномерное распределение на контактирующих поверхностях упомянутого вещества, именуемого «присадочным реагентом», достигается нанесением его из раствора в инертном или активном (например стирол) растворителях. Инертный растворитель, проникающий в резину при очистке и нанесении «присадочного реагента», удаляли в результате открытой выдержки в течение 30–40 мин.

До последнего времени доказательством образования химических связей между соединяемыми полимерными материалами служили стойкость «сварных» швов в маслах и растворителях (бензин, метилэтилкетон, толуол) и высокая теплостойкость. Отсутствие прямых доказательств протекания химических реакций, приводящих к структурированию по месту контакта, объяснялось сложностью изучения зоны соединения в условиях полного исчезновения поверхности раздела резиновых образцов. Для выяснения механизма реакций необходимо было подобрать метод анализа плотности предполагаемых поперечных связей между контактирующими поверхностями.

В качестве объекта исследования были выбраны три саженаполненные резины на основе различных каучуков (таблица). Предполагалось, что использование многокомпонентных резин даст возможность выяснить влияние типичных ингредиентов на механизм образования «сварных» соединений, получаемых с помощью оптимальных «присадочных реагентов».

Ранее Шварцем была предложена методика расчета эффективной плотности поперечных связей вулканизированных резин (n_e) с использованием уравнения Флори – Ренера, основанная на определении величины равновесного набухания образцов [4]. При этом рекомендуется рассматривать наполненную резину условно как ненаполненную, но с меньшей концентрацией каучука. Константа Хаггинса μ от присутствия наполнителей и других ингредиентов в составе резины не изменяется [5, 6]. Однако необходимо учитывать, что введение сажи существенно повышает значение n_e [7, 8].

Независимо от способа определения n_e допускается использование образцов не тоньше 0,2 мм, вырезая их из пленок соответствующей толщины [9, 10]. Вполне очевидно, что для решения задачи, поставленной в данной работе, необходимо было распространить методику [4] на гораздо более тонкие образцы, получаемые из массивных «сварных» изделий. С этой целью использовали в основном образцы толщиной от 20 до 50 мк и площадью 15–20 мм², приготавливая их последовательным

срезанием слоев испытуемой резины. Срезы получали на микротоме модели «Х», предварительно заморозив резину углекислотой.

Точная фиксация вырезанной заготовки (рис. 1) на предметном столике обуславливает получение срезов, строго параллельных плоскости сварки. Увеличение площади заготовки создает опасность сколов при срезании слоев материала.

Приготовленные срезы подвешивали на специальной подвеске из тонкой металлической проволоки и помещали в м-ксилол, термостатированный при 25°. Экспериментально установлено, что равновесное набухание при указанных условиях достигалось за 5 мин. Затем, согласно [4], следовало быстрое погружение в серный эфир (25°) для смывания м-ксилола с поверхности образца и фиксация потери веса при испарении указанных растворителей через интервалы времени 5—10 сек. Взвешивание осуществляли на полумикроаналитических весах марки ВМ-20М. Окончательное определение веса образцов, набухших в растворителе, производили графическим способом [4]. При этом было отмечено, что переход от кривой испарения эфира к кривой десорбции м-ксилола становится (особенно для ограниченно набухающей нитрильной резины) тем плавнее, чем тоньше используемый срез. В сочетании с сокращением общего времени десорбции отсутствие четкого перехода между указанными кривыми осложняет точное определение веса набухающего образца, поэтому более предпочтительными оказались образцы с минимальной толщиной 50 мк.

Определение веса высушенных образцов производили сразу после их вакуумирования (3×10^{-2} мм) в течение 20 мин. Указанное время оказалось достаточным для полного удаления паров растворителя.

На рис. 2 представлены результаты определения эффективной плотности поперечных связей n_s в микросрезах на основе СКН-26, поверхность которой была тщательно очищена хлороформом — высокоэффективным растворителем для этой цели [3]. При этом, наряду с загрязнениями, происходило удаление некоторых ингредиентов резины и в значительной мере — сажи. Кривая 1 показывает, что в слоях, удаленных от обработанной поверхности, структура резины осталась достаточно однородной. По мере приближения к очищенной поверхности плотность поперечных связей падает, и на расстоянии в 40 мк от поверхности их число понижается в 2,5 раза. Поскольку хлороформ не может разрушить химических связей C—Sn—C, остается предположить, что падение n_s является следствием разрушения сажевой структуры и частичного удаления сажи.

Кривая 2 отражает результаты анализа микросрезов той же резины, которая после известной очистки стыкуемых поверхностей была подверг-

Общая характеристика сварных соединений вулканизованных резин

Основные ингредиенты резины			Прочность на разрыв по наружу, кГ/см	Прочность сварного шва при расстоянии, кГ/см	Растворитель для очистки образцов	Присадочный реагент Удельный расход, л/см ²	Режим сварки		
каучук 100 вес. ч.	вулканизующая группа, вес. ч.	сажа, вес. ч.					температура, °С	давление, кГ/см ²	выдержка, мин.
СКН-26	Сера — 0,5 Тиурам — 1 Альтакс — 1	TM-15—70 Белая — 50	3,2	4,0	Хлороформ	Перекись бензоила —	160	15	2
СКМС-10	Тиурам — 2,5 Сера — 0,5 Сера — 2	TM-15—80 Тиурам — 1	2,2	3,0	Бензол	Хлоранил — 0,5	200	30	3,5
Бутил-каучук 301	Каптакс — 0,5	ТМГ-33—30 Тиурам — 1 ФИФ — 30	4,8	6,3	Бензол	Диазоами-нобензол — 0,4	140	13	2

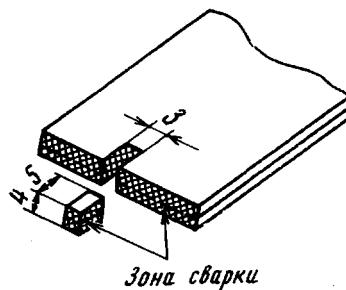


Рис. 1. Схема получения из «сварного» образца заготовки для разрезания на микротоме (3, 4 — габариты, мм)

нута диэлектрическому нагреву (40 , 68 Гц) без применения «присадочного реагента» по режиму, имитирующему оптимальные условия «химической сварки» для данной резины (таблица). Характер кривой 2 показывает, что в глубинных слоях структура резины не претерпела изменений под действием высокочастотного электрического поля (ТВЧ), но значительно возросли значения n_s в слоях, в которые проникал хлороформ (глубина проникновения растворителя определялась красителем). В этом объеме с нарушенной структурой и пониженным содержанием стабилизирующих ингредиентов резина наиболее подвержена влиянию окислительного и термического воздействий. Принимая во внимание кислород воздуха, заключенный в первоначальных контактирующих поверхностях образцов [11], природу поперечных связей и непрореагировавшие компоненты вулканизирующей группы (возможна миграция из глубинных слоев), логично объяснить прирост n_s вторичным

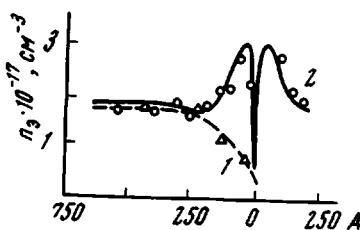


Рис. 2

Рис. 2. Распределение n_s по толщине образцов из нитрильной резины после очистки стыкуемых поверхностей с помощью хлороформа:

1 — сразу после удаления растворителя; 2 — после прогрева в поле ТВЧ по режиму сварки. Здесь и на рис. 3—5 А — расстояние от поверхности сварки, мк

Рис. 3. Распределение n_s в пограничной зоне «сварных» образцов из нитрильной резины при различной концентрации перекиси бензоила:

1 — 0 (1,0); 2 — 0,5 (1,6); 3 — 1,0 (2,0); 4 — 2,0 (4,0); 5 — 3,0 (4,0); 6 — 6,0 мг/см² (4,0 кГ/см). В скобках указаны значения прочности при расслении

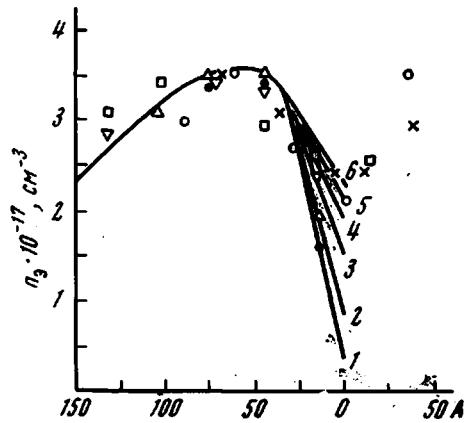


Рис. 3

«сшиванием», приводящим в аналогичных условиях к образованию более густой пространственной структуры [12]. По мере удаления от плоскости сварного соединения состав и структура резины меньше изменяются при очистке, а проникновение кислорода ослабевает, поэтому по месту спада значений n_s кривые 1 и 2 совпадают. Этот факт объясняет также ранее опубликованные данные о неизменности физико-механических характеристик вулканизированных резин после диэлектрического прогрева по режиму «сварки» [2].

В пограничной зоне плотность поперечных связей резко понижается. Очевидно, это связано с наибольшим удалением сажи именно из пограничных слоев материала, что делает невозможным восстановление сажевой структуры.

На рис. 3 приведены результаты определения плотности поперечных связей в микросрезах той же резины из СКН-26, подвергнутой «сварке» в поле ТВЧ с нанесением на поверхность соединения различных количеств наиболее эффективного для нее «присадочного реагента» — перекиси бензоила. По мере увеличения удельного количества перекиси в слоях, непосредственно прилегающих к границе контакта (15—20 мк), наблюдается соответствующее нарастание n_s . При достижении содержания перекиси бензоила в 2—3 мг/см² n_s поперечных связей в пограничных слоях становится равной, а затем превышает аналогичную концентрацию связей в глубинных слоях резины, и разрушение образцов при испытании на рас-

слоение происходит по резине. Поскольку фронт разрушения распространяется от поверхности контакта и преодолевает после углубления в резину участки с более плотной структурой, постоянно наблюдается отклонение на 30—40% от значений прочности, пропорциональных нарастающей эффективной плотности поперечных связей. Увеличение количества перекиси бензоила на поверхности соединения не изменяет максимального уровня плотности «спивок». Вероятно, перекись бензоила слабо мигрирует в образец более чем на 40—50 мк, а действие сорбированной части перекиси подавляется неизомон, сажей и серой [13—15], которые не были удалены с указанной глубины в процессе очистки перед сваркой. По-видимому, основной причиной изменения n_3 на глубине 40—50 мк является

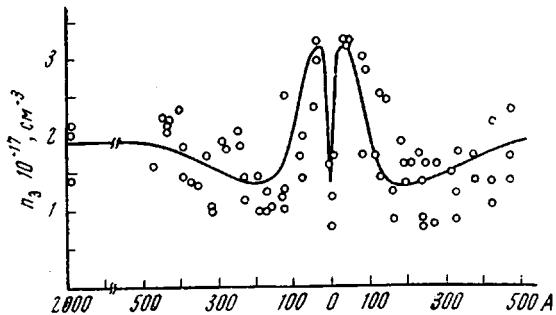


Рис. 4

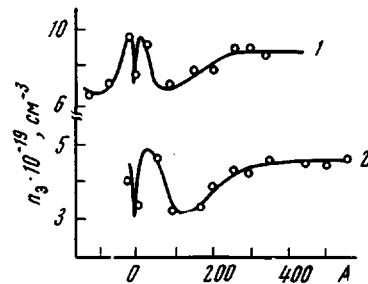


Рис. 5

Рис. 4. Распределение n_3 по толщине образцов из нитрильной резины, «сваренных» с помощью перекиси бензоила (2 мг/см²)

Рис. 5. Распределение n_3 по толщине образцов резины на основе СКМС-10 (хлоранил) (1) и бутилкаучука (диазоаминобензол) (2)

химическая релаксация нагретой резины в деформированном состоянии, сопровождающаяся окислением и разрывом межмолекулярных связей с последующим структурированием в новом равновесном состоянии [16]. Выявленная закономерность подтверждается на многих параллельно подготовленных образцах, подвергнутых химической сварке при одинаковых условиях (1 строка таблицы). Разброс показаний при параллельных испытаниях иллюстрирует рис. 4. Этот разброс, помимо экспериментальных погрешностей, является следствием неоднородности резины по структуре и составу, что еще более усугубилось в зоне соединения действием растворителя при очистке. Несмотря на это, рассмотренная ранее тенденция в распределении n_3 в зоне «сварного» шва очевидна. Те же закономерности сохраняются при аналогичном соединении других резин с использованием соответствующих оптимальных «присадочных реагентов».

Представленные на рис. 5 данные свидетельствуют о сохранении общего характера изменений в структуре резин, соединенных «химической сваркой», хотя абсолютные значения n_3 изменились. Однако внешнее сходство кривых распределения n_3 было достигнуто при значительно отличающихся условиях сварки. Принимая во внимание, что среднее число атомов серы в поперечных «спивках» резин уменьшается с увеличением соотношения концентраций ускорителя и серы [5], можно проследить повышение давления и температуры в зоне сварки по мере перехода от резины на основе бутилкаучука с неустойчивыми полисульфидными связями к резине на основе СКМС-10 с прочными моносульфидными связями. Очевидность приведенной аналогии подтверждают предыдущие рассуждения о влиянии химической релаксации на изменение структуры пограничных слоев резины.

В заключение необходимо отметить, что общность в закономерности изменения структуры резин, соединенных «химической сваркой», воз-

можно оценить и с иных позиций. Действительно, для проведения химических реакций взаимодействия между макромолекулами вулканизатов на контактирующих поверхностях необходимо обеспечить высокую степень фактического контакта. Это значит, что даже в условиях повышенных температур необходимо прикладывать значительное давление [17]. Если при этом за время сварки материал в зоне соединения не зафиксирован свою деформацию, то при снятии нагрузки и упруго-эластическом восстановлении формы образца призойдет резкое уменьшение площади достигнутого контакта [18], а, следовательно, ослабление и разрыв «шипов» на границе соединения. Таким образом, высокая прочность сварных соединений, достигнутая на различных резинах, может служить дополнительным косвенным доказательством осуществления структурных изменений в тонких пограничных слоях материала, приводящих к появлению остаточных деформаций.

Выводы

1. Исследованы структурные изменения в вулканизованных резинах, соединенных химическим способом («химической сваркой»). При этом для анализа распределения эффективной плотности поперечных связей (n_{\circ}) в зоне соединения использовались микросрезы толщиной от 20 до 50 μ .

2. Установлено, что с введением на границу соединения быстровулканизующих агентов в условиях интенсивного диэлектрического нагрева между макромолекулами контактирующих вулканизатов происходят реакции взаимодействия с образованием поперечных химических связей. Эффективная плотность этих связей на границе контакта достигает аналогичной плотности связей основного материала.

3. Показано, что перераспределение n_{\circ} происходит только в пограничном слое резины толщиной около 300 μ . Это явление объяснено как результат химической релаксации объема резины, состав и структура которой претерпели изменения при подготовке материала к химическому соединению.

Московский авиационный
технологический институт

Поступила в редакцию
30 VII 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Б. Тростянская, Г. С. Головкин, Г. В. Комаров, Каучук и резина, 1966, № 6, 16.
2. Е. Б. Тростянская, Б. А. Шишкин, Г. В. Комаров, Г. С. Головкин, Сварочное производство, 1967, № 6, 12.
3. Е. Б. Тростянская, Г. С. Головкин, Каучук и резина, 1969, № 1, 23.
4. А. Г. Шварц, Каучук и резина, 1965, № 4, 39.
5. H. D. Steimle, Kautschuk und Gummi, 19, 601, 1966.
6. K. Himmel, Makromolek. Chem., 101, 188, 1967.
7. E. M. Dannenberg, Rubber Age, 82, 838, 1958.
8. K. E. Polmanteer, J. D. Helmert, Rubber Chem. and Technol., 38, 123, 1965.
9. Д. А. Смит, Материалы Международного симпозиума по макромолекулярной химии, Прага, 1965.
10. A. J. Sogar, Rubber Chem. and Technol., 37, 668, 673, 1964.
11. Г. М. Бартенев, В. В. Лаврентьев, Н. А. Константинова, Механика полимеров, 1967, 726.
12. С. М. Кувин, М. М. Подколзина, З. Н. Тарасова, Высокомолек. соед., А10, 2584, 1968.
13. Б. А. Догадкин, Э. Н. Беляева, Высокомолек. соед., 1, 123, 1959.
14. К. А. Печковская, Сажа как усилитель каучука, изд-во «Химия», 1968.
15. Л. К. Слюсарский, Н. Н. Павлов, Б. А. Догадкин, Коллоидн. ж., 27, 441, 1965.
16. А. Тобольский, Свойства и структура полимеров, изд-во «Химия», 1964, стр. 225.

17. А. С. Кузьминский, Сб. Старение и стабилизация полимеров, под ред. М. Б. Неймана, изд-во «Наука», 1964, стр. 307.
 18. F. P. Bowden, D. Tabor, Friction and Lubrication of Solids, London, 1950.
-

DENSITY OF THE CROSSLINKS IN THE ZONE OF CHEMICAL JOINT OF VULCANIZATES

E. B. Trostyanskaya, G. S. Golovkin

Summary

Structural changes in vulcanizates, stucked together by joint revulcanization, have been studied in the zone directly adjacent to the surfaces of contact. Considerable changes in the network density occurred only on the depth about 300 μ from the surface. By analysis of the crosslinks between the vulcanizates in microcrosssections, inference about the chemical nature of the bonds has been made.
