

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 6

1975

УДК 541.64:537.52

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА МОДИФИКАЦИИ ЭЛАСТОМЕРОВ РАЗЛИЧНОГО СТРОЕНИЯ В ТЛЕЮЩЕМ РАЗРЯДЕ ПЕРЕМЕННОГО ТОКА

*В. Т. Козлов, В. М. Колотыркин, А. А. Хан,
А. Б. Гильман, В. А. Орлов, Н. Н. Туницкий*

Использование воздействия газового разряда для модифицирования свойств поверхностей различных резин приводит к ряду существенных изменений как физико-химических, так и технических свойств поверхностей резин. Особенностью метода является то, что процесс не затрагивает объемных свойств эластомеров. При действии газового разряда на эластомеры обнаружено образование устойчивых при комнатной температуре парамагнитных центров. Предположено, что эти центры являются ответственными за увеличение адгезии эластомера к металлу.

Наряду с развитием процессов синтеза высокомолекулярных соединений в последнее время все большее значение приобретают различные виды модификации полимеров, в том числе, химические [1], фотохимические [2] и радиационно-химические [3], которые определенным образом видоизменяют свойства исходных полимеров. Метод модификации пластиковых полимеров в газоразрядной плазме [4, 5] представляет особый интерес для целенаправленного изменения свойств поверхностных слоев эластомерных материалов [6]. Этот метод позволяет прививать на поверхность образцов практически любой мономер с образованием полимерной пленки, не меняя при этом объемные свойства эластомеров. В работе исследована модификация свойств поверхностных слоев различного типа резин под воздействием газового разряда.

Нами исследована модификация свойств поверхностных слоев резин, состоящих из силоксанового эластомера СКТВ-1+35,0 вес.% сажи 2491+10,0 вес.% титановых белил ТС+8,0 вес.% стабилизатора СМ-2+1,0 вес.% перекиси дикумила+10,0 вес.% белой сажи У-333; фторуглеводородного эластомера СКФ-26+3,0 вес.% бисфурилиденгексаметилендиамина+15,0 вес.% окиси магния+13,3 вес.% сажи печной; бутадиен-метилстирольного эластомера СКМС-30 АРКМ+6,46 вес.% вулканизующей группы (серы, сантокюр, окись цинка, дифенилгуанидин)+10,5 вес.% противостарителя (неозон Д, сантофлекс AW)+50,0 вес.% сажи НАФ; смеси нитрильного эластомера СКН-18 и наирита Б+7,5 вес.% вулканизующей группы (окись цинка, магнезия жженная)+75,5 вес.% сажи ламповой+4,0 вес.% парафина+2,5 вес.% неозона Д+20,0 вес.% дигутилсебацата.

Методика модификации образцов резин в тлеющем разряде состояла в следующем. В вакуумной камере на специальных держателях из оргстекла смонтированы медные электроды размером 155×35 мм. На нижний электрод поместили образцы резины размером 145×25×4 мм. Камеру перед опытом вакуумировали (до давления $1 \cdot 10^{-4}$ тор), а затем напускали аргон (0,4–0,6 тор) и зажигали разряд. Параметры разряда: напряжение горения $U=300$ – 500 в, ток на подложке $I=15$ – 30 ма, частота – 1 кгц. В атмосфере аргона проводили очистку и активацию поверхности резины в течение ~3 мин. Если образец готовили к последующей прививке мономера на поверхности, то камеру вновь вакуумировали (до $1 \cdot 10^{-4}$ тор).

Методика склейивания резиновых образцов с металлом (Ст-3) состояла в следующем: прямоугольные полоски модифицированной резины размером 100×25×4 мм перед нанесением клея обезжиривали, а соответствующую по размеру металлическую пластинку обрабатывали струей абразива, затем на металл наносили тонкий слой клея, после чего 8 мин. его сушили при комнатной температуре. Затем наносили одновременно второй слой клея на металл и первый слой на резину и сушили

3 мин. до перехода kleевой пленки в слабо липкое состояние, накладывали резину на металл и прикатывали роликом. Склейенную деталь оставляли под грузом $10,2 \text{ кГ/см}$ на 24 часа при комнатной температуре.

Прочность склеивания резины с металлом определяли статическим методом, который заключался в измерении средней величины нагрузки $P_{\text{ср}}$, вызывающей расложение двух прилегающих слоев испытуемой резины и металла с заданной скоростью 100 мм/мин раздвижения зажимов (ГОСТ 411-69).

В качестве прививок использовали акриловую кислоту и тетрафторэтилен. Прививку этих соединений к поверхности резины проводили непосредственно после обработки образцов аргоном в той же вакуумной камере. Пары прививаемых мономеров напускали в реакционную камеру до давления $\sim 0,4 \text{ тор}$ и зажигали разряд ($U = -400-450 \text{ в}, I = 10-15 \text{ мА}, f = 1 \text{ кГц}$), время прививки — до 2 мин. Для оценки толщины привитого слоя полимера, в частности полимера акриловой кислоты, было проведено определение скорости образования полиакриловой пленки на образцах резины на основе бутадиен-метилстирольного каучука весовым методом. Взвешивание проводили на весах Sartorius с точностью до $1 \cdot 10^{-6} \text{ г}$. Предварительно была установлена средняя величина газовыделения из образца резины размером $20 \times 20 \times 2 \text{ мм}$ под действием разряда в атмосфере аргона $-70 \pm 20 \cdot 10^{-6} \text{ г}$. Масс-спектрометрический анализ продуктов газовыделения показал, что, кроме аргона, в объеме присутствовали составные части воздуха: азот, кислород, углекислый газ и пары воды, следы органических соединений, а также наблюдалось повышенное по сравнению с фоновым содержание водорода. Вес образовавшейся привитой пленки получали по разности результатов взвешивания образца резины после прививки и после чистки аргоном. Скорость образования привитой пленки полиакриловой кислоты на бутадиен-метилстирольной резине составляла $10-15 \text{ \AA/сек}$ (плотность пленки принята 1 г/см^3). При набухании привитых образцов резины в соответствующих растворителях привитая поверхностная пленка не отслаивалась от образца, что может служить указанием на химическую связь ее с резиновой подложкой.

Модифицированные в разряде образцы резины обладали (в зависимости от условий эксперимента и прививаемого мономера) большей адгезией или антиадгезией к стали по сравнению с исходными образцами. Обработка поверхностей бутадиен-метилстирольных, фторуглеводородных и силоксановых резин тлеющим разрядом в атмосфере воздуха дала эффект наибольшего увеличения адгезии резины к металлу, что позволило увеличить прочность kleевого соединения резина — металл в 3—5 раз. Для склеивания металлической шайбы из Ст-3 с модифицированными образцами резины был применен клей 78БЦС. Прочность такого kleевого соединения бутадиен-метилстирольной резины на основе эластомера СКС-30АРКМ составляла $1,2 \text{ кГ/см}$. После прививки к образцу пленки полиакриловой кислоты она возрасла до $1,7 \text{ кГ/см}$ и практически не менялась при увеличении толщины привитой пленки в 2 раза. Изменение режима прививки (ток разряда, давление мономера в газовой фазе) также не влияло на прочность kleевого соединения привитой резины с металлической поверхностью. Если осуществлять только обработку резины разрядом в атмосфере воздуха в течение 3 мин., то прочность kleевого соединения увеличивалась до $6,2 \text{ кГ/см}$. Однако в этом случае изменение условий обработки резины в разряде заметно сказывалось на прочности kleевого соединения. Увеличение времени обработки от $10-15 \text{ сек.}$ до 3 мин. вызывало почти прямо пропорциональное увеличение прочности соединения от $1,3$ до $6,2 \text{ кГ/см}$. Дальнейшее увеличение длительности обработки резины в разряде не увеличивало адгезию. Увеличение тока разряда в 2 раза заметно сказывалось на величине адгезии — она возрастала также, как и при увеличении давления в газовой фазе разряда.

Для фторуглеводородной резины на основе эластомера СКФ-26 прочность kleевого соединения после прививки в разряде пленки полиакриловой кислоты практически не менялась и составляла $\sim 0,9 \text{ кГ/см}$. В то же время после обработки резины в тлеющем разряде в атмосфере воздуха в течение 3 мин. прочность возрастала до $2,6 \text{ кГ/см}$. Дальнейшее увеличение времени обработки не вызывало увеличения адгезии образцов к Ст-3. Условия проведения активации поверхности резины (ток разряда и давление в газовой фазе) влияли на адгезию так же, как и в случае бутадиен-метилстирольной резины.

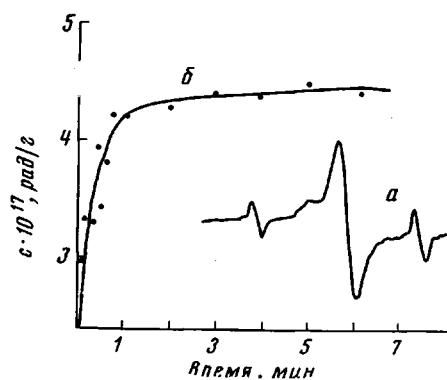
При изучении изменения адгезии силоксановой резины на основе эластомера СКТВ-1 к подложке из Ст-3 был использован клей КТ-30. Сопротивление отслаиванию исходного образца составляло 1,5 кГ/см. После обработки в тлеющем разряде в атмосфере воздуха в течение 3 мин. оно увеличивалось до 4,6 кГ/см (происходило расслаивание по резине). Время обработки и условия влияли аналогично тому, что наблюдалось для других исследованных резин.

В результате прививки к нитрильной резине на основе СКН-26 в разряде тетрафторэтилена было найдено значительное увеличение антиадгезии. Для склеивания со Ст-3 использовали клей 78-БЦС. Прочность kleевого соединения исходного образца составляла 4,8 кГ/см, тонкая пленка политетрафторэтилена (ПТФЭ) (1500–2000 Å) значительно снижала ее до 0,8 кГ/см. Толщина привитой пленки ПТФЭ не влияла на величину адгезии модифицированного образца резины. Весьма незначительно менялась прочность kleевого соединения и при изменении условий образования пленки.

Для выяснения причины увеличения адгезии было проведено изучение исходной, активированной в разряде и модифицированной прививкой поверхности резины на основе фторуглеводородного каучука СКФ-26 методом ЭПР и ИК-спектроскопии.

Исследования методом ЭПР были проведены по стандартной методике на образцах резин размером 9×2×1 мм, которые помещали в вакуумную камеру на металлической подложке-электроде, активировали в разряде и прививали соответствующий мономер, зажигая разряд в парах этого мономера. Затем образцы в токе азота переносили в кварцевый капилляр, вакуумировали и запаивали. Спектр ЭПР снимали на радиоспектрометре типа РЭ-1301. В исходном образце резины свободных радикалов обнаружено не было. На рисунке представлены вид спектра ЭПР – синглетная линия без сверхтонкой структуры, и зависимость концентрации образующихся в резине на основе фторкаучука радикалов от времени обработки образцов в тлеющем разряде. Видно, что при времени облучения в разряде выше 1–2 мин. концентрация радикалов в образце практически не меняется. При малых временах облучения (до 1 мин.) наблюдается почти линейный рост концентрации радикалов. При хранении модифицированных в разряде образцов в вакууме и в атмосфере воздуха концентрация радикалов в них также не менялась. В образцах резин, к которым была осуществлена прививка акриловой кислоты, были также обнаружены свободные радикалы, однако никакой определенной закономерности в изменении их концентрации со временем прививки найдено не было. На основании полученных результатов можно предположить, что образующиеся в резине при модификации ее поверхности в разряде свободные радикалы являются, по-видимому, ответственными за увеличение прочности склейивания резины к металлу.

Изучение ИК-спектров поверхности резин проводилось с помощью спектрографа ИК-10 на специально приготовленных образцах. Из раствора каучука СКФ-26 в ацетоне были залиты тонкие пленки на окошках из NaCl. Эти пленки подвергали активации в разряде, на них же проводили прививку акриловой кислоты и после каждого этапа работы проводили



Спектр ЭПР (а) и зависимость концентрации радикалов от времени обработки резины на основе СКФ-26 в тлеющем разряде (б)

контроль ИК-спектров. Сравнение ИК-спектров показало, что ни в исходной, ни в активированной пленке не наблюдалось полосы поглощения, соответствующей наличию в составе пленок связи C=O. Такие полосы поглощения, соответствующие карбонильным группам, появились только после прививки акриловой кислоты.

Сравнительные исследования физико-механических показателей (ГОСТ 270-64), зависящих от объемных свойств резины, не выявили заметного различия для образцов, модифицированных и немодифицированных резин.

Научно-исследовательский институт
резиновой промышленности
Научно-исследовательский физико-химический
институт им. Л. Я. Кarpova

Поступила в редакцию
2 I 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Б. Кулькова, К. В. Нельсон, Сб. Химические свойства и модификация полимеров, «Наука», 1964, стр. 142.
 2. В. К. Милинчук, Диссертация, 1973.
 3. Совещание по радиационному модифицированию полимеров. Тезисы докладов, «Наука», 1968.
 4. А. И. Виленский, Н. Н. Стефанович, Э. Э. Вирлич, В. А. Радциг, Н. А. Кротова, Пласт. массы, 1971, № 10, 43.
 5. Chevillon Maryse, Mahieux Francis, Compt. rend. C265, 558, 1967.
 6. В. Т. Козлов, А. А. Хан, А. Б. Гильман, В. А. Орлов, Каучук и резина, 1973, № 1, 44.
-