

УДК 541(64+183)

**МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ АДГЕЗИОННОЙ СВЯЗИ  
МЕЖДУ ЭЛАСТОМЕРОМ И ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫМ  
ОЛИГОМЕРОМ**

***Запорожская Е. А., Гинзбург Л. В., Донцов А. А.***

На примере новолачного фенолформальдегидного олигомера, применяемого в качестве адгезива для крепления к металлу резин на основе бутадиен-нитрильных каучуков в процессе вулканизации, показано, что образование адгезионной связи с резиной происходит в результате диффузии олигомера в поверхностный слой каучука с образованием переходного слоя толщиной несколько десятков мкм. На основании данных по диффузии и растворимости олигомера в каучуках СКН-18, СКН-26, СКН-40 обсуждается механизм образования адгезионной связи.

При образовании адгезионных соединений резины с металлом в процессе вулканизации происходит взаимодействие адгезива с двумя разнородными субстратами — резиной и металлом. На границе с металлом наблюдается [1] адсорбция адгезива на активных центрах металлической поверхности. На границе с резиновой смесью вслед за адсорбцией происходит диффузия адгезива в резину. Роль этих процессов в образовании адгезионной связи ранее не рассматривалась.

Задача данной работы — изучение закономерностей образования адгезионной связи в системе резина — адгезив — металл с учетом процессов диффузии адгезива в резину для случая крепления к металлу резин на основе бутадиен-нитрильных каучуков (СКН) в процессе вулканизации с помощью адгезива на основе фенолформальдегидного олигомера (ФФО). Данная адгезионная пара широко применяется в промышленности [2].

Использовали твердый новолачный ФФО, полученный в присутствии кислотного катализатора по методике работы [3], с  $M=1200$  и соотношением *ортого*- и *пара*-замещенных фенольных ядер 0,9 (по данным ИК-спектроскопии). Эластомерные композиции на основе СКН готовили по стандартной рецептуре; они содержали 50 вес. ч. техуглерода ПМ-75 на 100 вес. частей каучука и смесь серы и меркаптобензиазола с окисью цинка и стеариновой кислотой в качестве вулканизующей системы. В качестве металла использовали алюминий с отшлифованной поверхностью и сталь-3, поверхность которой предварительно обрабатывали пескоструйным способом. Крепление резины к металлу осуществляли при  $150^\circ$ . В этих условиях в присутствии в ФФО 5% уротропина происходит его отверждение. Прочность адгезионной связи на границе ФФО с металлом определяли по скорости отслаивания эластомерной части образца под действием нагрузки 4,9 Н в воде при  $90^\circ$  (ГОСТ 9.043-75). Сопротивление отслаиванию резины от стали находили стандартным методом (ГОСТ 411-77). Толщину пленки адгезива определяли весовым методом по методике работы [4].

Диффузию ФФО в каучук изучали с помощью ИК-спектроскопии многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО). На поверхность элемента МНПВО (стекло KRS-5, угол отражений  $45^\circ$ , число отражений 14) наносили пленку каучука толщиной 50 мкм из раствора в хлороформе. После испарения растворителя пленку каучука приводили в контакт с ФФО, предварительно нанесенным из раствора на алюминиевую фольгу. Поскольку глубина проникновения света в слой каучука зависит от длины волн и при  $\nu=1590 \text{ см}^{-1}$  составляет 1,32 мкм, появление в спектре образца полос поглощения ФФО ( $1590$  и  $1220 \text{ см}^{-1}$ ) свидетельствует о диффузии олигомера в каучук на глубину 48–49 мкм. Количество ФФО, поглощенное этим слоем каучука, оценивали с помощью калибровочного графика зависимости оптической плотности полосы поглощения при  $1590 \text{ см}^{-1}$  от степени покрытия заданной площади образца олигомером. Коэффициенты диффузии определяли, как описано в работе [5]. Для определения сорбции ФФО из раствора в ТГФ перекисными вулканизатами бутадиен-нитрильных каучуков при комнатной температуре использовали методику работы [6].

Показано, что адгезионные соединения металла с резинами на основе каучуков СКН-26 и СКН-40 характеризуются высоким сопротивлением

отслаиванию, превышающим 20 кН/м, и их разрушение происходит по резиновой части образца. Для соединений металла с резинами на основе СКН-18 сопротивление отслаиванию не превышает 1,0 кН/м и разрушение происходит по границе адгезив — резина. Этот неожиданный результат нельзя объяснить различием в химическом взаимодействии исследуемых эластомеров с ФФО, так как в условиях формирования адгезионных соединений заметного химического взаимодействия между ФФО и СКН не было обнаружено. Действительно, ИК-спектры пропускания пленок каучука СКН-26 с ФФО, содержащим 5% уротропина, нанесенных на кристалл NaCl, отражают лишь изменения, связанные с отверждением ФФО, и не свидетельствуют о химическом взаимодействии между ними в процессе прогревания при 150°. Из таких образцов несшитый каучук полностью экстрагируется хлороформом. После прогревания образцов СКН-26

#### Характеристики диффузии ФФО в бутадиен-нитрильные эластомеры

Каучук	Количество ФФО, сорбированное вулканизатом из раствора при 20°, мг/мг вулканизата	Количество ФФО, продиффундированное в эластомер при 140°, %		Коэффициент диффузии ФФО с отвердителем $D \cdot 10^{12}$ , м <sup>2</sup> /с
		без отвердителя	с отвердителем	
СКН-18	0,49	20	13	0,1
СКН-26	0,66	35	28	0,2
СКН-40	0,87	45	40	0,3

с ФФО при 150° степень набухания их высока (~1000%) и не отличается от степени набухания термовулканизата СКН-26. Этот факт также свидетельствует об отсутствии заметного химического взаимодействия новолачного олигомера с СКН, сопровождающегося сшиванием эластомера. Таким образом, адгезионная связь на границе ФФО с данными эластомерами формируется при отсутствии существенного химического взаимодействия между ними. Поэтому возрастание прочности крепления резины к металлу с увеличением содержания полярных нитрильных групп в каучуке следует связать с влиянием на образование адгезионных связей степени совместимости СКН с ФФО. Для оценки совместимости каучуков с олигомером использовали метод сорбции ФФО из раствора перекисными вулканизатами каучуков при комнатной температуре. Полученные результаты приведены в таблице.

Количество сорбированного ФФО увеличивается с ростом полярности эластомера. Наличие растворителя при оценке совместимости ФФО и каучука данным методом соответствует реальным условиям образования адгезионной связи лишь при креплении резин к металлам с помощью kleев холодного отверждения, когда раствор адгезива наносится на поверхность резины. Однако наличие растворителя искажает картину взаимодействия адгезива с эластомером при креплении в процессе вулканизации, когда адгезив наносится на металл и после испарения растворителя пленка kleя приводится в контакт с резиновой смесью. Можно полагать, что адгезив диффундирует в резиновую смесь и в условиях вулканизации, а степень диффузии зависит от совместимости ФФО и СКН. Действительно, при исследовании кинетики диффузии новолачного ФФО в СКН методом МНПВО при 140° установлено, что с ростом концентрации нитрильных групп в эластомере количество ФФО, продиффундированное в каучук, увеличивается (рис. 1). Определенные для этих процессов коэффициенты диффузии, приведенные ниже, различаются незначительно. При введении в олигомер уротропина диффузия при 140° замедляется из-за протекающего одновременно отверждения ФФО, а количество ФФО в анализируемом слое каучука уменьшается.

Значительное количество олигомера обнаружено на расстоянии ~50 мкм от первоначальной границы раздела каучук — ФФО даже в присутствии

отвердителя. Это означает, что толщина переходного слоя, образующегося в результате диффузии, в реальных kleевых соединениях достаточно велика и составляет десятки мкм.

Поскольку химическое взаимодействие ФФО и каучука не происходит, можно полагать, что диффундирующий ФФО равномерно распределяется в поверхностном слое каучука и при отверждении образует непрерывную трехмерную сетку. Одновременно происходит спшивание каучука и возникает система взаимопроникающих полимерных сеток, в которой отверженный ФФО неотделим от каучука как из-за механического переплетения цепей, так и в результате образования большого числа межмолекулярных связей физического типа и водородных связей с участием групп CN каучука и групп OH ФФО. Суммарная энергия таких связей обеспечивает

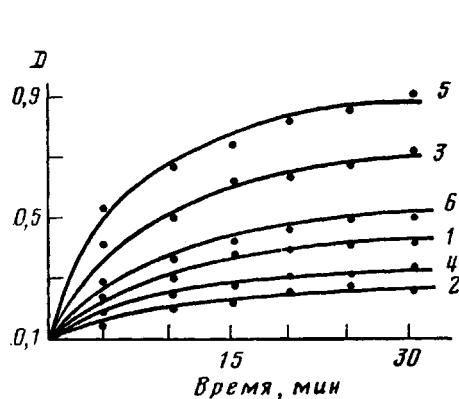


Рис. 1

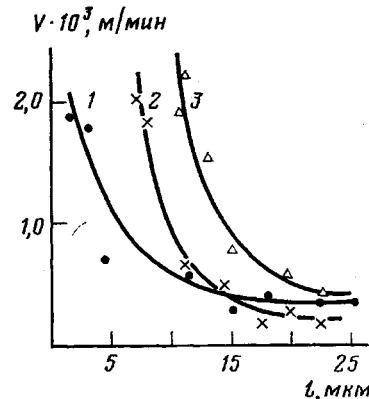


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость оптической плотности  $D$  при  $v=1220 \text{ см}^{-1}$  от времени при диффузии ФФО в каучуки СКН-18 (1, 2), СКН-28 (3, 4) и СКН-40 (5, 6), в отсутствие отвердителя (1, 3, 5) и присутствии 5% уротропина (2, 4, 6)

Рис. 2. Влияние структуры эластомера на зависимость скорости отслаивания  $V$  от толщины  $l$  пленки ФФО: СКН-18 (1), СКН-28 (2), СКН-40 (3)

высокую адгезионную прочность резинометаллических образцов на основе СКН-28 и СКН-40.

Для адгезионных соединений резин на основе СКН-18 это объяснение применимо не полностью, поскольку адгезионная прочность их невысока. Она меньше, чем для резин на основе СКН-28, более чем на порядок, тогда как растворимость адгезива в этих каучуках различается менее чем в 2 раза. По-видимому, в СКН-18 не образуется сплошная трехмерная сетка отверженного ФФО либо вследствие более низкого содержания его в поверхностном слое каучука, либо в результате концентрирования ФФО внутри кластероподобных ассоциатов нитрильных групп, характерных для СКН-18 [7]. В таких кластерах ФФО спшивается с образованием частичек отверженной смолы и структура типа «сетка в сетке» не формируется. Если же в ФФО ввести *n*-динитрозобензол, известный промотор адгезии [8], не влияющий на диффузию и не растворимый в каучуке, но способный к образованию химических связей с каучуком в условиях вулканизации, то прочность крепления резины на основе СКН-18 резко возрастает (от 1 до 10 кН/м) за счет возникновения в зоне адгезионного контакта межповерхностных химических связей. Таким образом, адгезионную прочность можно представить в виде суммы произведений числа связей, возникающих в зоне контакта, на энергию единичной связи.

Образование в контактирующей с металлом резине переходного слоя, обогащенного адгезивом в результате его диффузии, позволяет объяснить зависимость адгезионной прочности kleевых соединений от толщины проплойки адгезива, а именно уменьшение скорости отслаивания с увеличением толщины слоя адгезива (рис. 2), и следовательно, рост прочности на границе адгезив — металл. Очевидно, что если начальный слой адгезива

невелик, то значительная часть его диффундирует в объем эластомерной части образца. При этом поверхностная пленка ФФО нарушается, происходит непосредственный контакт резины с металлом и адгезионная прочность на границе с металлом падает. При увеличении количества ФФО трехмерная сетка ФФО в массе резины неотделима от пленки ФФО, отверженного в контакте с металлической поверхностью, и адгезионная прочность становится выше. Отсюда следует, что процессы, протекающие на границе адгезива с каждым из склеиваемых субстратов, являются взаимосвязанными.

Таким образом, для образования прочной адгезионной связи на границе эластомера с ФФО необходима диффузия олигомера в эластомер на глубину в несколько десятков мкм и отверждение ФФО в матрице каучука с одновременным его спшиванием и образованием в переходной зоне структуры типа «сетка в сетке». Такая структура характерна для адгезионных соединений металлов с резинами на основе каучуков СКН-26 и СКН-40. В менее полярном эластомере СКН-18 непрерывная сетка отверженного ФФО, очевидно, не образуется и прочность адгезионных соединений можно повысить путем образования в зоне контакта межповерхностных химических связей за счет введения в адгезив промотора адгезии. Можно полагать, что обнаруженные закономерности имеют достаточно общий характер и применимы к описанию процессов образования адгезионной связи и в других системах эластомер — адгезив — металл.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Запорожская Е. А., Гинзбург Л. В., Донцов А. А., Романова Т. В., Фомин А. Г. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 7, с. 1547.
2. Медведева А. М., Берсенева В. С., Кулагина Н. И., Павлова Н. И. Каучук и резина, 1977, № 2, с. 38.
3. Петров Г. С., Рутовский Б. Н., Лосев И. П. Технология синтетических смол и пластических масс. М.—Л.: Госхимиздат, 1946, с. 64.
4. Польман Г. С., Гинзбург Л. В. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 5, с. 319.
5. Лаврентьев В. В., Попов В. Я., Васенин Р. М. Ж. физ. химии, 1975, т. 49, № 10, с. 2652.
6. Шварц А. Г., Чефранова Э. К., Иоганская Л. А. Производство шин, резинотехнических и асбестотехнических изделий, 1969, № 7, с. 23.
7. Kinunel R. H., Andrew R. D. J. Appl. Phys., 1965, v. 36, № 10, p. 3063.
8. Coleman E. W. Pat. 3258388 (USA).—Опубл. в РЖХим, 1967, № 24, 24C916П.

Научно-исследовательский институт  
резиновой промышленности

Поступила в редакцию  
10.IX.1984

#### MECHANISM OF FORMATION OF ADHESIONAL BOND BETWEEN AN ELASTOMER AND PHENOLFORMALDEHYDE OLIGOMER

Zaporozhskaya Ye. A., Ginzburg L.V., Dontsov A. A.

#### Summary

For novolac phenolformaldehyde oligomer used as an adhesive for attachment to metal of butadiene-nitrile rubbers during vulcanization it has been shown that the formation of the adhesional bond proceeds as a result of diffusion of the oligomer into the surface layer of rubber with the formation of the transitional layer of the thickness of several tens mcm. On the basis of the data about diffusion and solubility of the oligomer in butadiene-nitrile rubbers the mechanism of the formation of the adhesional bond is discussed.