

© 1991 г. Л. В. Гинзбург, С. В. Сонинская, Е. С. Деркачева

## МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ АДГЕЗИОННЫХ СВЯЗЕЙ МЕЖДУ НЕСОВМЕСТИМЫМИ ЭЛАСТОМЕРАМИ

На примере адгезионных соединений термосшиваемых композиций на основе полихлоропрена и смесей СКИ с СКС установлено, что прочность соединений возрастает до предельных значений (разрушение происходит с участием субстрата) с ростом содержания СКС. Этот факт объясняется увеличением протяженности межфазного слоя сегментальной совместимости за счет сближения значений параметров растворимости контактирующих композиций полихлоропрена – смесь СКИ и СКС. При использовании композиции полихлоропрена в виде раствора толуол является хорошим растворителем для всех эластомеров, что повышает прочность соединений при меньшем содержании СКС. Бутилацетат, не являющийся растворителем для СКИ и СКС, снижает прочность адгезионных соединений при всех соотношениях СКИ и СКС, что объяснено явлением сольватации полихлоропрена бутилацетатом.

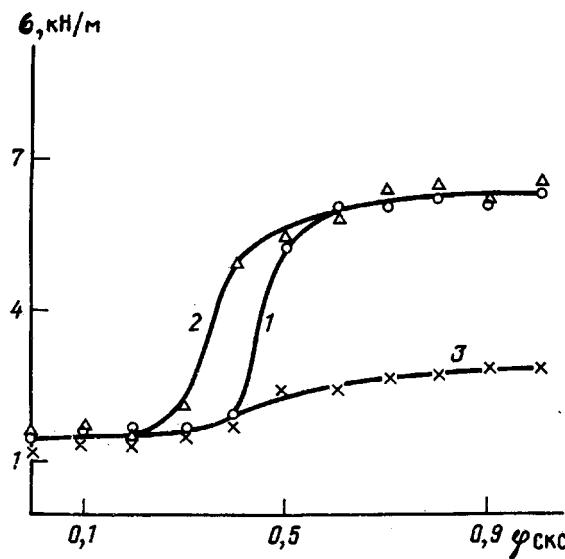
Понимание механизма образования адгезионных связей между несовместимыми эластомерами важно при создании многослойных конструкций из эластомеров с различными характеристиками, а также при использовании эластомеров в качестве основы клеев.

Можно считать установленным факт образования межфазного слоя сегментальной взаимной растворимости при контакте несовместимых полимеров, и в частности эластомеров [1]. При этом протяженность слоя определяется параметром взаимодействия и может различаться в несколько раз [2]. Однако в настоящее время невозможно связать протяженность межфазного слоя с прочностью адгезионных соединений.

В качестве объектов исследования использовали наполненные эластомерные композиции на основе СКИ и СКС с типовой вулканизующей системой одинакового состава и их комбинации, а также ненаполненную эластомерную композицию на основе полихлоропрена (ПХ) серного регулирования со средней способностью кристаллизоваться, сшивание которого обеспечивалось оксидами цинка и магния.

При использовании данной композиции в качестве адгезива растворителями служили толуол и бутилацетат. Образцы адгезионных соединений для определения прочности представляли собой пластины несшитой эластомерной композиции, которые дублировали с ПХ-композицией. В случае использования растворов ПХ-композиции ее наносили в два слоя на поверхность несшитых одинаковых эластомерных композиций, после частичного испарения растворителя (в течение 5–10 мин) полоски композиций дублировали. Образцы вулканизовали в пресс-форме при 150° в течение 30 мин. Прочность адгезионных соединений охарактеризовали сопротивлением расслаиванию при скорости деформации 100 мм/мин.

На рисунке представлены данные, иллюстрирующие соотношения каучуков в составе субстрата и типа растворителя в адгезиве на прочность адгезионных соединений. Эти результаты могут быть интерпретированы следующим образом. Данные по совместимости ПХ, СКИ и СКС противоречивы [3]. Во всяком случае, параметр растворимости ПХ ( $19,2 \text{ (МДж/м}^3\text{)}^{0,5}$ ) существенно ближе к параметру растворимости СКС ( $17,5 \text{ (МДж/м}^3\text{)}^{0,5}$ ), чем к параметру СКИ ( $16,8 \text{ (МДж/м}^3\text{)}^{0,5}$ ) [4]. Поэтому при контакте ПХ с СКС слой сегментальной растворимости имеет протяженность в 1,5–2 раза выше, чем при контакте ПХ с СКИ [2]. Кооперативное взаимодействие между частями продиффундировавших молекул при достаточной протяженности слоя в случае СКС превышает энергию химической связи, и разрушение происходит с участием композиции СКС. Эти данные совпадают с имеющимися в литературе по увеличению прочности адгезионных соединений полимеров и олигомеров при сближении их параметров растворимости [5]. По мере увеличения в композиции количества СКИ



Влияние состава субстрата и типа растворителя на прочность адгезионных соединений: 1 – без растворителя, 2 – толуол, 3 – бутилацетат

прочность соединений снижается и разрушение переходит на межфазную границу. Отсутствие монотонного роста прочности адгезионных соединений при малых содержаниях СКС связано с тем, что СКИ и СКС несовместимы, и на поверхности композиции присутствует практически только СКИ [6].

Использование ПХ в растворе толуола, который является хорошим растворителем для всех эластомеров, позволяет повысить прочность адгезионных соединений при меньшем содержании СКС, что связано с увеличением протяженности переходного слоя. Использование в качестве растворителя ПХ бутилацетата, который не является растворителем СКИ и СКС, приводит к снижению прочности адгезионных соединений во всей области соотношений СКИ и СКС. Формирование адгезионного контакта в этом случае происходит при относительно малом содержании оставшегося после испарения растворителя [7] и последующей термообработке. Термодинамика смесей полимеров при малом содержании растворителя изучена недостаточно. В целом полученные данные совпадают с результатами по влиянию различных пластификаторов на прочность связи между СКИ и бутадиен-нитрильным эластомером (СКН-40) [8]. По-видимому, в этом случае свободная энергия сольватации ниже свободной энергии образования переходного слоя в результате смешения за счет вклада энталпий. Происходит явление, аналогичное высаливанию одного вещества в присутствии другого из раствора. При этом следует иметь в виду, что сольватная оболочка в существенной степени сохраняется и в процессе термообработки, сдвигая равновесие влево, так как бутилацетат является относительно низкоклетучим растворителем.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кулезнев В. Н. Смеси полимеров. М., 1980. С. 154.
2. Ву С. // Полимерные смеси. Т. 1/Под ред. Поля Д., Ньюмена С. М., 1981. С. 307.
3. Краузе С. // Полимерные смеси. Т. 1/Под ред. Поля Д., Ньюмена С. М., 1981.
4. Шварц А. Г., Динзбург Б. Н. Совмещение каучуков с пластификаторами и синтетическими смолами. М., 1972. С. 217.
5. Iyengar Y., Ericson D. E. // J. Appl. Polymer Sci. 1967. V. 11. P. 2311.
6. Кулезнев В. Н. Смеси полимеров. М., 1980. С. 210.
7. Яковлев А. Д. Химия и технология лакокрасочных покрытий. Л., 1989. С. 45.
8. Кулезнев В. Н., Малощук Ю. С., Григорян Г. И., Догадкин Б. А. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 1. С. 55.

Всесоюзный научно-исследовательский институт  
эластомерных материалов и изделий

Поступила в редакцию  
25.02.91