

Высокомолекулярные соединения

Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 1994, том 36, № 7, с. 1197 - 1200

УДК 541(64+183):678.84

ИССЛЕДОВАНИЕ АДГЕЗИОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ ЭТИЛЕНПРОПИЛЕНОВЫХ КАУЧУКОВ

© 1994 г. С. А. Иманкулова, А. В. Кондюрин, В. А. Вальцифер, Ю. С. Клячкин

Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук
614600 Пермь, ул. Ленина, 13

Поступила в редакцию 20.08.93 г.

Исследован механизм взаимодействия на границе раздела фаз в адгезионных соединениях на основе этиленпропиленовых каучуков. Показана возможность количественной оценки функциональных групп на поверхности полимера.

Широкое использование в промышленности этиленпропиленовых каучуков и необходимость их скрепления с различными адгезивами, в частности с системами на основе карбоксилсодержащих олигомеров, обусловливают необходимость изучения механизма их адгезионного взаимодействия.

Цель работы – изучение закономерностей взаимодействия на границе раздела фаз полимерных систем и установление количественной зависимости между содержанием функциональных групп на поверхности резины и прочностью адгезионного соединения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Рассматривали две адгезионные системы, субстратами в которых являются резины на основе двойного (СКЭП-40) и тройного (СКЭПТ-40) этиленпропиленового каучуков, а адгезив представляет собой систему, состоящую из низкомолекулярного карбоксилсодержащего нитрильного каучука СКН-К и эпоксидной смолы ЭД-20. Состав субстрата и адгезива приведен в табл. 1.

Исходные материалы имели техническую степень чистоты и дополнительной очистке их не подвергали. Удовлетворительная чистота объектов подтверждалась совпадением полученных ИК-спектров с известными в литературе [1, 2].

Таблица 1. Состав адгезива и субстрата

Тип образца	Компоненты	Массовая доля	
Адгезив	СКН-К	180	
	ЭД-20	40	
	Оксид свинца (II)	4.88	
Субстраты	S-1	СКЭПТ-40	100
		Сера	2
		Альтакс	2
		Стеариновая кислота	1
	P-1	СКЭПТ-40	100
		Перекись дикумила	3
R-1		Оксид цинка	3
		СКЭПТ-40 (радиационное отверждение)	100
	R-1"	СКЭП-40 (радиационное отверждение)	100
P-1"		СКЭП-40	100
		Перекись дикумила	3
		Оксид цинка	3

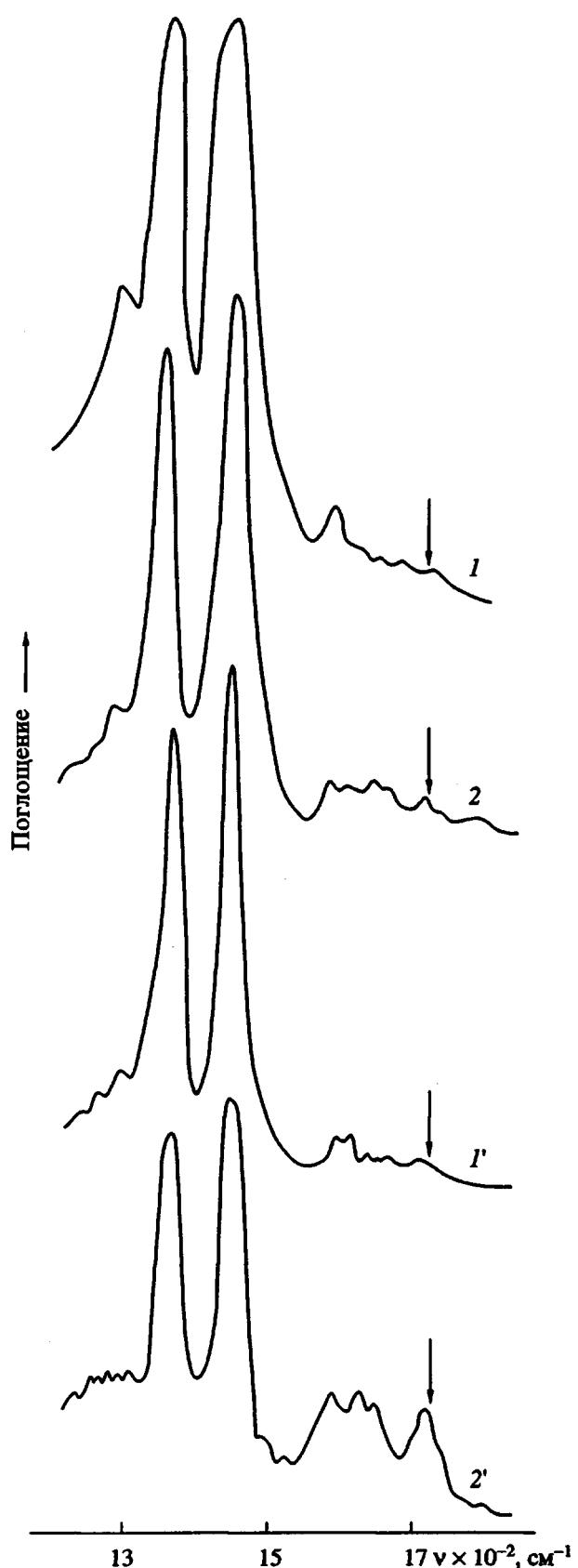


Рис. 1. ИК-спектры объема (1, 1') и поверхности (2, 2') каучуков СКЭП-40 (1, 2) и СКЭПТ-40 (1', 2'). Стрелками обозначены полосы карбонила.

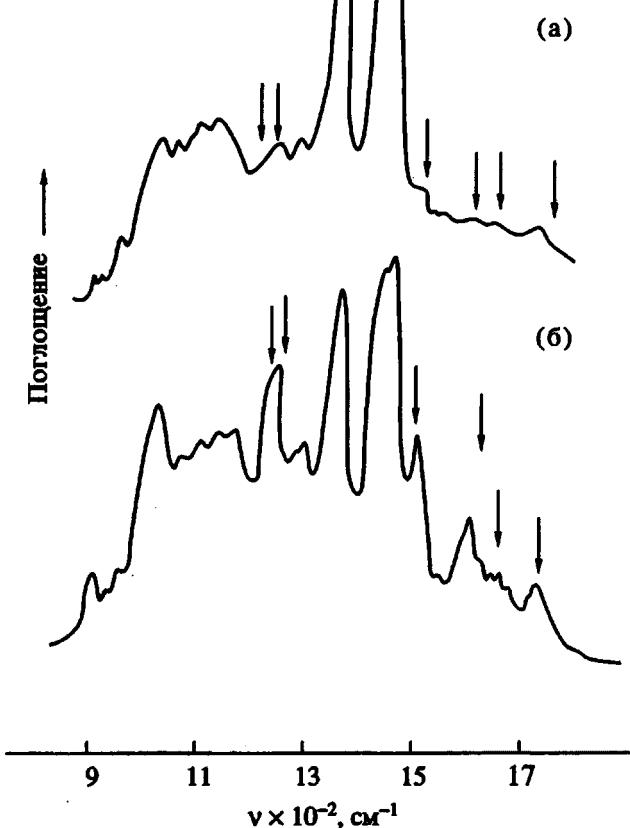


Рис. 2. ИК-спектры поверхности каучуков СКЭП-40 (а) и СКЭПТ-40 (б) после обработки эпоксидной смолой.

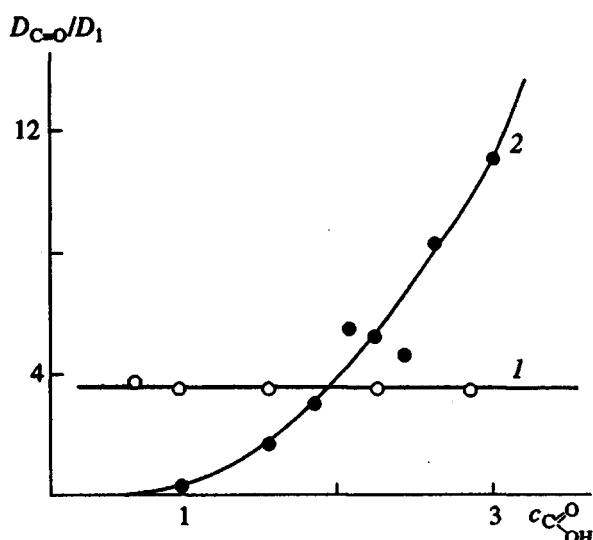


Рис. 3. Зависимость относительной оптической плотности в системе СКН-К + вазелиновое масло от содержания карбоксильных групп: 1 – для полосы 1640 см^{-1} , 2 – для полосы 1370 см^{-1} .

Величины адгезионной прочности при различных температурах испытания получали по методике [3].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При растяжении на разрывной машине 2099 Р-5 были получены величины адгезионной прочности при разных температурах испытания. Из табл. 2 видно, что прочность адгезионных соединений при повышении температуры испытания значительно уменьшается, а для адгезионного соединения на основе резины П-1" становится практически равной нулю. Прочность адгезионного соединения на основе резины П-1 одинакова при температуре испытания 50 и 75°C. С чем это может быть связано? Известно [4], что адгезия обеспечивается как физическим, так и химическим взаимодействием. При повышении температуры физическое взаимодействие ослабевает, и вклад в адгезионную прочность химического взаимодействия резко возрастает. Поскольку различие в строении используемых в работе каучуков заключается в наличии непредельного элемента (до 2% дициклопентадиена) в цепи тройного каучука СКЭПТ-40, вероятно, химическое взаимодействие на границе фаз в адгезионном соединении связано с наличием этого элемента.

Известно [5], что каучуки под воздействием кислорода воздуха окисляются прежде всего по группам CH_2 . Для подтверждения этого были проведены ИК-спектроскопические исследования, которые осуществляли на приборе UR-20 ("Karl Zeiss", Jena) с применением модифицированной приставки МНПВО-1 на кристаллах KRS-5, $\alpha = 45$. Видно (рис. 1), что в спектре поверхности каучука СКЭПТ-40 по сравнению с объемом значительно возрастает интенсивность полос в области $1710 - 1740 \text{ cm}^{-1}$, которые характерны для карбонила. В спектрах поверхности каучука СКЭП-40 объема и поверхности интенсивность линии карбонила невелика [2, 6].

Из анализа возможных путей взаимодействия поверхности субстрата с компонентами адгезива можно сделать вывод, что химические связи образуются взаимодействием карбоксильных групп поверхности каучука, образовавшихся в результате окисления кислородом воздуха, с эпоксигруппами ЭД-20 с возникновением сложноэфирных связей [7].

Для подтверждения наличия взаимодействия такого типа на границе раздела фаз выполнены следующие исследования. На поверхность резин R-1 и R-1" тонким слоем наносили смолу ЭД-20 и подвергали термообработке в условиях отверждения адгезива (7 сут при 80°C). Затем слой смолы смывали толуолом и хлороформом и снимали спектры поверхностей (рис. 2). В спектре поверхности резины R-1 наблюдаются линии $\nu(-\text{C}=\text{O}) = 1660 \text{ cm}^{-1}$ и $\nu(-\text{C}-\text{O}-) = 1225 \text{ cm}^{-1}$, характерные

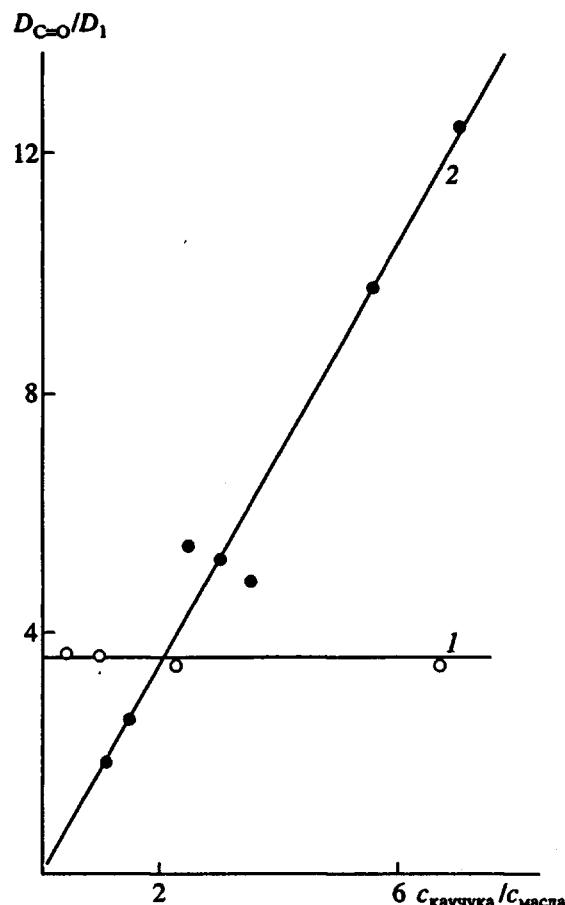


Рис. 4. Зависимость относительной оптической плотности в системе СКН-К + вазелиновое масло от содержания каучука: 1 – для полосы 1640 cm^{-1} , 2 – для полосы 1370 cm^{-1} .

для сложноэфирной группы. Уменьшилась интенсивность линии 1230 cm^{-1} (колебания эпоксидного кольца). Наряду с этим уменьшилась интенсивность полосы карбоксильной группы. В спектре поверхности резины R-1" таких изменений не произошло.

Таблица 2. Прочность адгезионных соединений с адгезивом на основе каучука СКН-К

Тип образца	$T, ^\circ\text{C}$	Адгезионная прочность $A, \text{МПа}$
S-1	25	1.73
	50	1.02
П-1	25	1.63
	50	0.92
R-1	75	0.92
	25	1.94
П-1"	25	0.61
	50	0.15
	75	0

Эти изменения можно трактовать как химическое взаимодействие эпоксигрупп смолы ЭД-20 с карбоксильными группами окисленной поверхности тройного каучука СКЭПТ-40.

Так как химическое взаимодействие обеспечивает адгезионную прочность соединений, важно знать количество функциональных групп на поверхности субстратов, участвующих в образовании адгезионных соединений. Была предпринята попытка оценить количество функциональных групп на поверхности каучука СКЭПТ-40. Для этого получена концентрационная зависимость оптической плотности полосы 1710 см^{-1} (карбонил карбоксильной группы) на модельной системе с известным количеством карбоксильных групп. В качестве модельной системы выбрана смесь каучука СКН-К и вазелинового масла. При анализе спектра удобно рассматривать отношение оптической плотности выбранной аналитической полосы к оптической плотности полосы сравнения, соответствующей компоненту, концентрация которого известна и неизменна в условиях эксперимента. При этом неважно, относятся ли полоса сравнения к исследуемому компоненту или принадлежит веществу, заранее введенному в образец в известной концентрации. В нашей системе для сравнения могут быть использованы полосы: $\delta(-\text{CH}_3) = 1370 \text{ см}^{-1}$, $\delta(-\text{CH}_2-) = 1450 \text{ см}^{-1}$, $\nu(-\text{CH}=\text{CH}-) = 1640 \text{ см}^{-1}$. Полоса 1450 см^{-1} имеет большую интенсивность по сравнению с интенсивностью анализируемой полосы, поэтому от использования ее в дальнейшем рассмотрении отказались.

На рис. 3 и 4 приведены концентрационные зависимости оптической плотности полосы

1710 см^{-1} к оптическим плотностям полос 1370 см^{-1} и 1640 см^{-1} . Как видно, обе эти полосы можно использовать для анализа.

Для расчета количества карбоксильных групп на поверхности каучуков СКЭПТ-40 и СКЭП-40 в качестве полосы сравнения использована полоса $\delta(-\text{CH}_3) = 1370 \text{ см}^{-1}$. Показано, что количество групп на поверхности каучука СКЭПТ-40 в 2.5 раза больше, чем на поверхности каучука СКЭП-40, что согласуется с данными по прочности.

Таким образом, исследован механизм взаимодействия на границе раздела фаз в адгезионных соединениях этиленпропиленовых каучуков и эпоксидных адгезивов и показана возможность количественной оценки функциональных групп на поверхности этиленпропиленовых каучуков.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кромптон Т. Анализ пластиков. М.: Мир, 1988.
2. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
3. Klyachkin Yu.S., Trushnikov V.A., Kondyurin A.V., Imankulova S.A. // J. Adhesion Sci. Technol. 1992. V. 6. № 10. P. 1137.
4. Адгезивы и адгезионные соединения / Под ред. Ли Л.-Х. М.: Мир, 1988.
5. Гофман В. Вулканизация и вулканизирующие агенты. Л.: Химия, 1968.
6. Socrates L. Infrared Characteristic Group Frequencies. N.Y.: Wiley, 1980.
7. Онищенко З.В., Зорина В.Б., Кутянина В.С., Рыбакова М.В. // Каучук и резина. 1982. № 2. С. 12.

Adhesion of Ethylenepropylene Rubbers

S. A. Imankulova, A. V. Kondyurin, V. A. Val'tsifer, and Yu. S. Klyachkin

Institute of Technical Chemistry, Ural Division of the Russian Academy of Sciences,
ul. Lenina 13, Perm', 614600 Russia

Abstract – The mechanism of interfacial interaction in adhesive joints involving ethylenepropylene rubbers was examined. The possibility to evaluate the content of functional groups at the polymer surface was demonstrated.