

ОБ ЭФФЕКТЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ И АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ В АДГЕЗИОННЫХ КОМПОЗИЦИЯХ

С.В. Котова, Л.Р. Люсова, В.А. Глаголев, *С.Г. Карпова, *Н.М. Ливанова

* Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН

Рассмотрены особенности адгезионных свойств клеев на основе азотсодержащих эластомеров и хлорпроизводных полимеров.

Вопросы разработки рецептур адгезионных композиций, а также технологии их изготовления и применения относятся к наиболее сложным вопросам полимерной химии и технологии.

Данная проблема осложняется тем, что в мире, а особенно в России, наблюдается тенденция к уменьшению промышленного выпуска адгезионно-активных полимеров, что диктует необходимость использования принципиально нового подхода к их созданию. Поэтому актуальной становится задача модификации полимеров, в частности, создание привитых сополимеров, применения в клеях модифицирующих добавок, улучшающих как адгезионные, так и эксплуатационные характеристики, а также применение в качестве основы адгезионных композиций смесей полимеров.

Перспективным направлением разработки адгезивов с заданным комплексом

свойств является изучение в качестве их основы полимеров, выпускаемых в промышленном масштабе, так как это гарантирует доступность и качество сырья.

Анализ литературы показывает, что особый интерес представляют адгезионные композиции на основе смесей хлор- и азотсодержащих полимеров.

Имеется большое количество данных по модификации хлоркаучуков азотсодержащими соединениями с целью обеспечения специфической адгезии, например, при склеивании резин из неполярных каучуков с металлами. Из работ [1, 2] известно, что модификация клеев на основе хлоркаучуков сополимерами бутадиена и винилпиридина (СКМВП) приводит к резкому повышению прочности связи на границе адгезив – резина из неполярных каучуков (рис. 1).

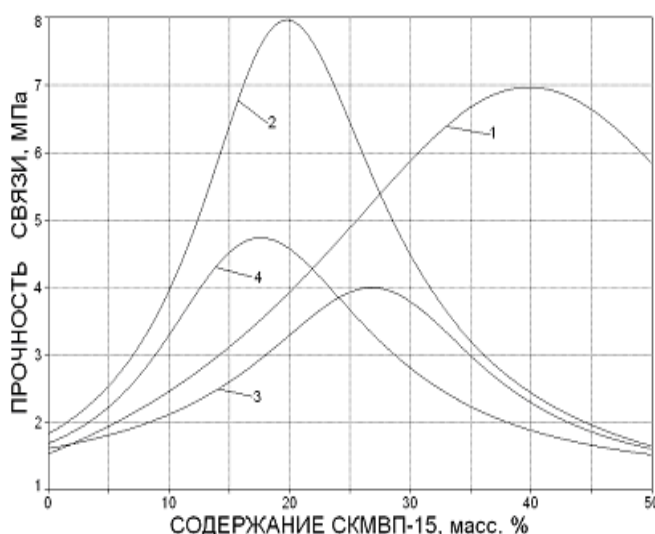


Рис. 1. Зависимость прочности связи резины из СКИ-3 со сталью от содержания СКМВП-15 в клеях из хлорнаирита, изготовленных с применением толуола (1, 2) и хлороформа (3, 4). M_w (среднемассовая молекулярная масса) СКМВП-15: 1, 3 – 16000; 2, 4 – 220000.

Как видно из рис. 1, прочность связи, полученная с помощью указанной адгезионной системы, в значительной степени определяется молекулярной массой СКМВП. Клеи из хлоркаучуков, содержащие как высокомолекулярный, так и низкомолекулярный СКМВП-15, имеют свои достоинства и недостатки. Так, благодаря невысокой молекулярной массе, жидкий каучук СКМВП-15 ($M=16000$) является эффективным пластификатором хлоркаучука и, следовательно, в большей степени снижает внутренние напряжения в клеевой пленке. Облегчается также протекание диффузионных процессов на границе раздела адгезив – резина, а также создаются благоприятные условия для достижения более полного контакта клеевой пленки с субстратом.

Между тем, прочность соединений резины с металлом в этом случае на 25-30% ниже, чем с клеями, содержащими высокомолекулярный каучук ($M=220000$). Это связано с положительным влиянием повышения молекулярной массы на когезионную прочность клеевой пленки, что подтверждается определением ее условной прочности при растяжении и косвенно – характером разрушения резинометаллических образцов.

Наличие ярко выраженного максимума на кривой зависимости прочности связи резины с металлом от содержания в клее СКМВП-15, а также резкое изменение при этом характера разрушения резинометаллических образцов, по-видимому, можно объяснить обращением фаз в бинарной пленке.

Известно, что винилпиридиновый и бутадиен-нитрильный каучуки могут взаимодействовать с хлорсодержащими полимерами по «ониевому» механизму с образованием, соответственно, солей пиридиния и солей нитрилия [3]. Данная реакция протекает без выделения побочных продуктов, что позволяет избежать нарушения контакта между склеиваемыми материалами.

Значительный интерес представляет работа [4], в которой авторы исследуют

механизм взаимодействия хлорсодержащих полимеров с полидиенами в присутствии аминов на примере взаимодействия поли-1,1,2-трихлорбутадиена-1,3 (ТХБ) с полиизопреном в присутствии пиридина или винилпиридинового каучука СКМВП-15. Показано, что ТХБ при термическом воздействии взаимодействует с полиизопреном с образованием единой пространственно-сшитой системы. Однако скорость и степень взаимодействия существенно повышаются в присутствии аминов. С помощью электронных спектров поглощения растворов ТХБ с аминами было доказано возникновение в системе комплексов с переносом заряда (КПЗ). КПЗ образуются в результате донорно-акцепторного взаимодействия и играют чрезвычайно важную роль при формировании адгезионных соединений [5]. Это связано с тем, что реакции образования КПЗ относятся к процессам, энергии активации которых весьма низки.

В связи с отсутствием сырьевой базы бутадиен-винилпиридиновых каучуков в России целесообразно рассмотреть механизмы взаимодействия хлоркаучуков с другим азотсодержащим полимером – бутадиен-нитрильным каучуком. Так, например, бутадиен-нитрильные каучуки вводятся в клеи на основе хлорнаирита для увеличения прочности связи на границе адгезив – резина [6]. Было показано, что подобные клеевые композиции позволяют крепить резины как на основе полярных каучуков (СКН-26), так и неполярных (НК, СКС-30). Можно считать, что повышение адгезионной прочности вызвано образованием химических связей между макромолекулами хлорнаирита и нитрильными звеньями каучука.

Известно [3], что при модификации клеев на основе хлоркаучуков каучуком СКН-40, прочность склеивания резины с металлом повышается на 20-40%. Высокое содержание нитрильных звеньев в СКН-40 обуславливает высокую степень сшивания полимеров между собой, что приводит к повышению прочности

клеевой пленки и интенсифицирует процессы на границе раздела резина – клеевая пленка за счет образования КПЗ. При этом желатинизация клея и ухудшение технологических свойств не происходит в течение длительного времени (не менее 6 месяцев).

Показана возможность модификации адгезионных композиций на основе бутадиен-нитрильного каучука (БНК)

хлорированным поливинилхлоридом (ХПВХ). Применение этой хлорсодержащей модифицирующей добавки не является случайным. ХПВХ смешивается с бутадиен-нитрильным каучуком в любых соотношениях. Уже было упомянуто о механизме взаимодействия хлорполимеров с БНК, и кроме того, между ними возможно диполь-дипольное взаимодействие и образование водородных связей.

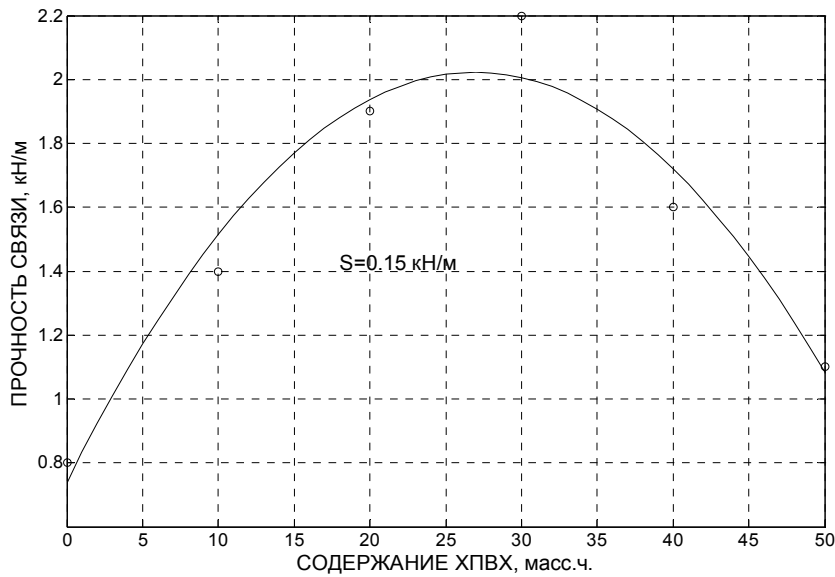


Рис. 2. Влияние содержание ХПВХ на прочность связи резина-резина.

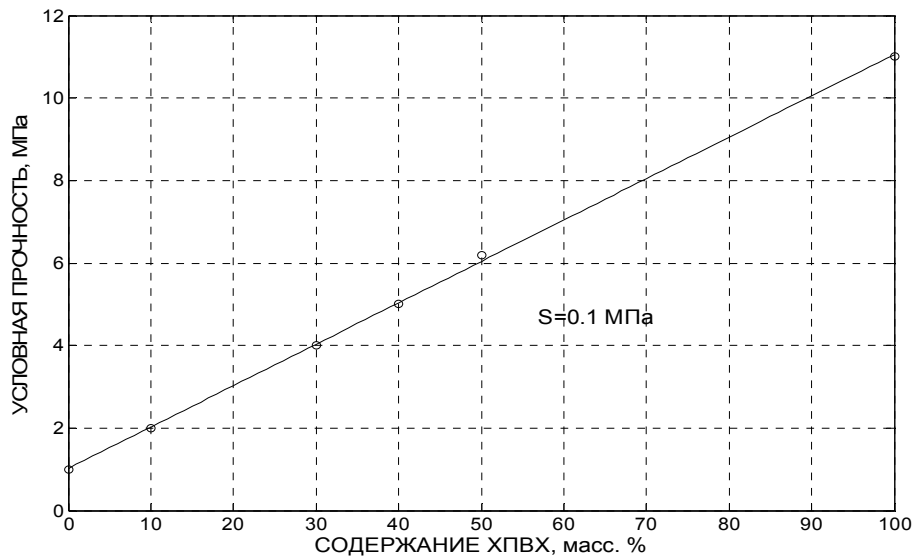


Рис. 3. Влияние содержания ХПВХ на когезионную прочность пленок.

Было изучено влияние ХПВХ на свойства адгезионных композиций на основе бутадиен-нитрильных каучуков. Как видно из рис. 2 при содержании ХПВХ 30 масс. ч. на 100 масс. ч. каучука прочность связи увеличивается вдвое. При этом изменяется характер разрушения склеенных образцов – существенно уменьшается доля разрушения по клеевой пленке, что свидетельствует о повышении ее механической прочности. Аналогичное действие оказывает на прочность связи хлорированный натуральный каучук.

Модификация клеев на основе бутадиен-нитрильного каучука хлорированным поливинилхлоридом повышает когезионные свойства клеевой пленки, которая без хлорполимера невысока, что связано с неспособностью БНК к кристаллизации (рис. 3).

Это является основным недостатком БНК по сравнению с такими широко используемыми в клеевом производстве каучуками, как полихлоропрены и полиуретаны. С другой стороны, ХПВХ способствует также увеличению взаимодействия на границе раздела клеевая пленка – субстрат за счет функциональных групп, содержащих атомы хлора.

Система полимеров БНКС - ХПВХ послужила основой создания герметизирующих клеящих мастик. Положительными качествами материалов такого рода является не только доступность сырья, но и их хорошая озоностойкость [7], что необходимо при создании мастик, предназначенных для защиты трубопроводов, фундаментов зданий, кровель и других строительных конструкций.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Люсова, Л.Р. Физико-химические и технологические основы создания эластомерных композиций / Л.Р. Люсова: автореф. дис...докт. тех. наук: 05.17.06 / Люсова Людмила Ромуальдовна. – М., 2007. – 50 с.
2. Кошелев, Ф.Ф. Крепление резин к стали клеями на основе хлорнаирита / Ф.Ф. Кошелев, Н.С. Ильин, В.А. Глаголев // Вестник технической и экономической информации. – М.: НИИТЭХИМ. – 1961. – №9. – С. 55– 58.
3. Об образовании солевых групп при взаимодействии поливинилхлорида с нитрильными и метилвинилпиридиновыми каучуками / А.А. Берлин [и др.] // Высокомолекул. соед. – 1964. – Т. 6, № 9. – С. 1684–1688.
4. Исследование взаимодействия хлорсодержащих полимеров с полидиенами в присутствии аминов / Л.В. Гинзбург [и др.] // Высокомолекул. соед. – 1972. – Т. 14, № 8. – С. 1667–1671.
5. Берлин, А.А Основы адгезии полимеров / А.А. Берлин, В.Е. Басин. – М.: Химия, 1974. – 392 с.
6. Жеребков С.К. Крепление резины к металлам / С.К. Жеребков. – М.: Химия, изд. 2-е, перераб. и дополн., 1966. – 347 с.
7. Озоностойкость вулканизатов смесей бутадиен-нитрильных каучуков с поливинилхлоридом / Н.М. Ливанова [и др.] // Высокомолекул. соед. – 2000. – Т. 42 - № 6. – С. 1102–1107.