

В.Я. Киселев
МИТХТ им. М.В. Ломоносова

ИЗУЧЕНИЕ АДГЕЗИОННЫХ СВОЙСТВ СМЕСИ НЕСОВМЕСТИМЫХ КАУЧУКОВ

УДК: 620.179.4 + 94.4:169.1

На примере смеси несовместимых каучуковых композиций изучены адгезионные характеристики смесового субстрата к адгезиву на основе одного из компонентов. Показано, что неполярный каучук преимущественно присутствует в поверхностном слое, приводя к неаддитивности сопротивления расслаиванию и работы адгезии смачивания. При этом в результате ориентации макромолекул неполярного каучука в смеси адгезионные свойства уменьшаются по сравнению с аутоадгезионными характеристиками.

Адгезионные характеристики смесей несовместимых каучуков и полимеров представляют практический и теоретический интерес [1]. Создание полимерных композиций, обладающих заданными адгезионными свойствами, является преимущественной задачей исследователей. Если бы это удалось, то смесевые композиции широко использовались в различных технологических процессах. Однако соотношение компонентов смеси в поверхностном слое и объеме значительно отличаются друг от друга.

Вязкостные характеристики каучуков, их соотношение, природа, определяющая их совместимость, введение мягчителей и наполнителей, распределяющихся преимущественно в том или ином полимере смеси оказывает столь сильное влияние на свойства композиций, что теоретически нельзя предопределить адгезионную прочность связи этих смесевых субстратов с тем или другим полимерным адгезивом. Наличие вулканизованных групп, которые так же перераспределяются неравномерно между каучуками смеси, концентрируясь зачастую на границе раздела фаз, способствуя перевулканизации межфазного слоя и ослабевая тем самым прочность сцепления между компонентами смеси. Введение третьего каучука, который

может быть как объединяющим две несовместимые фазы, так и разъединяющим, который приводит к разрушению межфазного слоя и обедняет поверхность композиции одним из трех каучуковых компонентов [2].

Набольшее влияние на величину адгезионной прочности каучуковых композиций оказывает характер разрушения соединений. Отсутствие адгезионного разрушения при высоких температурно-временных условиях дублирования, способствующих полноте контакта межфазной поверхности, вызывает смешанное или когезионное разрушение, что скрывает истинные значения адгезионной прочности за счет увеличения работы адгезии и площади разрушения.

В то же время при снятии прочностных характеристик адгезионного соединения по мере уменьшения скорости расслаивания, приводящей к снижению деформационной составляющей адгезионной прочности, позволяет подойти к истинным значениям величины адгезионной связи, отвечающим адгезионному характеру разрушения [3]. Аналогичные характеристики можно получить, если производить разрушение адгезионных соединений полимеров в близких по природе, хотя бы к одному из контактирующих каучуков, жидких средах, способствующих адсорбционному замещению активных центров связи на более подвижные молекулы жидкости, способствующие к «расклинивающему давлению» (эффект Ребиндера) [4].

Целью настоящей работы явилось изучение адгезионных характеристик смеси несовместимых каучуков и состояния поверхности слоя смесового субстрата до дублирования.

Объектами исследования были выбраны промышленные каучуки, адгезионные свойства которых были широко изучены [5]: натуральный каучук НК (параметр

растворимости, определяющий термодинамическую совместимость – $15,91 \text{ МДж/м}^3$), полиизобутилен ПИБ-200 (16,42), бутадиен-стирольный сополимер СКС-30 (17,24), бутадиен-нитрильные каучуки – СКН-18 (18,89), СКН-26 (19,40), СКН-40 (20,52), СКН-50 (20,63).

Каучуковые смеси в соотношении 1:9, 1:3, 1:1, 3:1 и 9:1 получали смешением на холодных вальцах в течение 30 мин, что обеспечивало хорошее диспергирование, о чем судили по электронным фотографиям, снятым методом ультратонких срезов с применением электронного микроскопа Tesla BS-242. Каучуковые композиции (субстрат), так же как и предварительно отвальцованные в течение 10 мин индивидуальные каучуки (адгезив), армировали тканью (перкаль) на лабораторном прессе в прокладках из целлофана, предварительно вымоченном в горячей воде с целью избавления от пластификатора, содержащегося в жесткоцепном полимере. В течение 5 мин при температуре 100°C каучуки прогревали без давления, а затем прессовали под давлением 20 МПа в течение 10 мин, что обеспечивало полное растекание по поверхности ткани в рамке толщиной 0,4 мм и проникновения каучуков в поры ткани [6]. Выбранный режим обеспечивал хорошее адгезионное взаимодействие между тканью и эластичным полимером. Затем обогрели

отключали и производили охлаждение адгезионного элемента до комнатной температуры под давлением с целью получения гладкой поверхности каучуковой композиции.

Адгезионные элементы нарезали на полоски 20×60 мм и дублировали адгезив с субстратом в течение 10 мин под давлением 10 МПа при температуре 100°C , что обеспечивало достаточную полноту контакта [7].

Адгезионную прочность соединений определяли методом расслаивания под углом 180° на «Instron» при скорости раздвижения зажимов $3,2 \cdot 10^{-3}$ м/с. За величину сопротивления расслаиванию брали среднее из показаний 5 образцов. Ошибка эксперимента не превышала 7,4%, а коэффициент вариации – 4,35%. Характер разрушения контролировали с помощью оптической микроскопии, а также методом двухступенчатых угольных реплик с помощью электронного микроскопа.

Поверхностные свойства оценивали методом лежащей капли воды на полимерной композиции с помощью специально сконструированного гониометра по углу смачивания (θ) [8], рассчитывая работу адгезии смачивания (W_a) по уравнению Дюпре-Юнга [9], а также по микрофотографиям поверхности набухшего в «хорошем» растворителе субстрата.

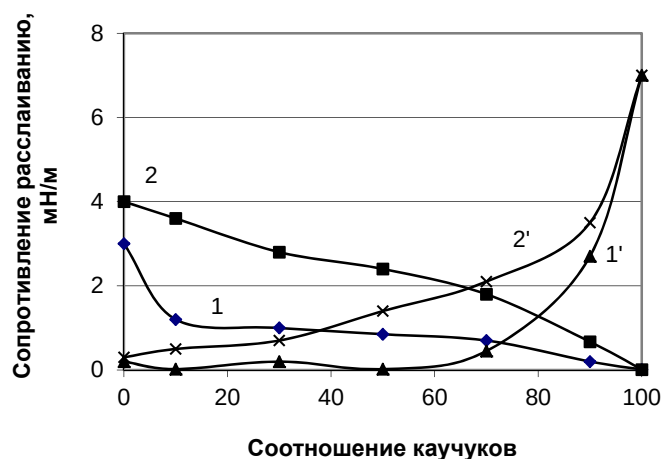


Рис. Влияние содержания несовместимых каучуков в композиции на сопротивление расслаиванию. (1 и 1' адгезия к НК и СКН-40, 2 и 2' – адгезия к ПИБ-200 и СКН-40)

Из рис.1 видно, что увеличение содержания несовместимого каучука в эластомерном субстрате приводит к снижению адгезионной прочности с адгезивом из каучука, входящего в состав

композиции. Более вязкий ПИБ-200 постепенно изменяет состояние поверхностного слоя, поэтому адгезия смеси аддитивно уменьшает сопротивление расслаиванию к неполярному адгезиву

ПИБ-200 (кр.2), а СКН-40 (кр.2') находится в поверхностном слое в меньшей степени по сравнению с ПИБ-200, что сказывается на величине сопротивления расслаиванию адгезионного соединения.

В отличие от ПИБ-200, введение в каучуковую смесь менее вязкого НК значительно уменьшает адгезионные характеристики как при контакте с адгезивом неполярного НК (кр.1), так и полярного СКН-40 (кр.2'). Методом ИК-МНПВО показано [10], что

приповерхностный слой содержит значительное количество неполярного НК в результате «высаливания» [11]. В то же время, методом рентгеноструктурного анализа установлено, что на поверхности находятся ориентированные макромолекулы НК, обладающие меньшей подвижностью [12]. Это было подтверждено при анализе приповерхностного слоя НК, отделением его от субстрата при помещении композиции в «плохой» растворитель для СКН-40 – ацетон.

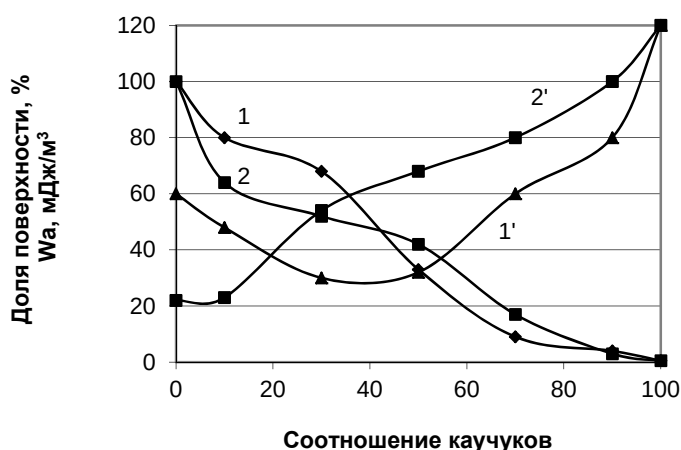


Рис.2. Состояние поверхностного слоя смеси несовместимых каучуков (1 и 2 – рассчитанная доля поверхности субстрата, занятая НК и ПИБ-200; 1' и 2' – работа адгезии смачивания каплей воды поверхности смесового субстрата)

Однако, по данным смачивания (рис.2 кр. 1' и 2'), низкие значения работы адгезии смачивания указывают на то, что в поверхностном слое преимущественно присутствует неполярный компонент смеси несовместимых каучуков. Причем НК (кр.1') в силу малой вязкости по сравнению с ПИБ-200 (кр.2') является средой даже при соотношении 3:7. Так при содержании 90% СКН-40 в эластомерной смеси количество НК составляет 8%, а ПИБ-200 – 3%. Неаддитивность состояния поверхностного слоя смеси несовместимых каучуков (рис.3) предопределяет адгезионные характеристики того или другого компонента смеси к субстрату. Видно, что полярный СКН-40 оказывает существенное влияние на состояние поверхности каучуковой смеси, обедняя приповерхностный слой неполярным каучуком ПИБ-200 и НК.

Величина сопротивления расслаиванию адгезива на основе ПИБ-200 (рис.4 кр.1),

НК (кр.2) и СКН-40 (кр.3) к каучукам, составляющим смесевую композицию, уменьшается по мере роста полярности субстрата (δ) в случае неполярных каучуков и увеличивается для полярного адгезива. Как и следовало ожидать, менее вязкий адгезив на основе неполярного НК (кр.1), обладающий большей подвижностью по сравнению с ПИБ-200 (кр.2), способствует высоким значениям сопротивления расслаиванию к полярным каучукам. Полярный адгезив СКН-40 (кр.3) при контакте с неполярными эластомерами способствует адгезионному разрушению соединения, а при контакте с менее полярным СКС-30 и нитрильными каучуками расслаивание из смешанного переходит в когезионное. То же самое происходит и при дублировании неполярных ПИБ-200 (кр.1) и НК (кр.2) со слабополярными СКС-30 и СКН-18, а в случае СКН-26, СКН-40 и СКН-50 по мере роста полярности адгезива наблюдается адгезионное разрушение соединений.

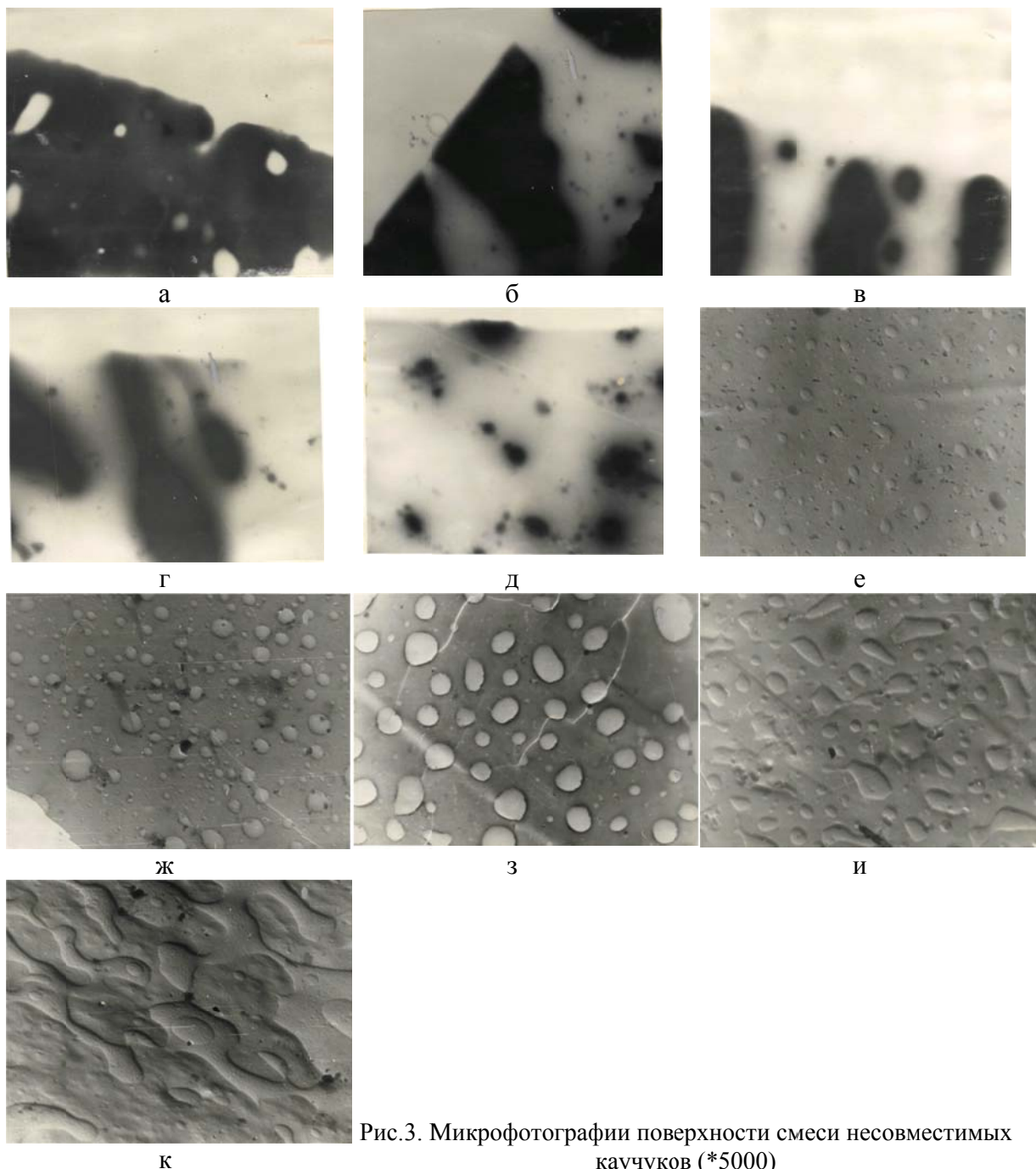


Рис.3. Микрофотографии поверхности смеси несовместимых каучуков (*5000)

На рис.5 представлено изменение величины сопротивления расслаиванию адгезионных соединений каучуков различной природы от параметра растворимости смесового субстрата. Если предположить, что природу эластомерной композиции можно охарактеризовать единым параметром, зависящим от доли каждого компонента в смеси, то по мере ухудшения совместимости каучуковых пар (корень квадратный из разницы плотности энергии когезии) значения адгезионной прочности экспоненциально уменьшаются. Макромолекулы жесткого ПИБ-200 (кр.1) даже при повышенной температуре контакта обладают меньшей

подвижностью по сравнению с НК (кр.4), о чем судили по интенсивности высвечивания компонента смеси методом радиотермолюминисцентного анализа [13]. Это приводит к снижению площади фактического контакта полимерных поверхностей и, как следствие, падению значений адгезионной прочности сцепления. Термодинамическая совместимость дублированных эластомерных пар является определяющей как в результате изменения взаимодиффузии макромолекулярных цепей или их сегментов, так и в результате ухудшения растекания вязкого компонента – уменьшение межфазного взаимодействия. Полярный адгезив СКН-40 (кр.2 и кр.5)

обладает меньшей адгезионной способностью по сравнению с неполярными каучуками ПИБ-200 и НК, так как неполярный каучук в смеси в большей степени присутствует в

поверхности субстрата, что способствует низким значениям сопротивления расслаиванию адгезионных соединений полярных полимеров.

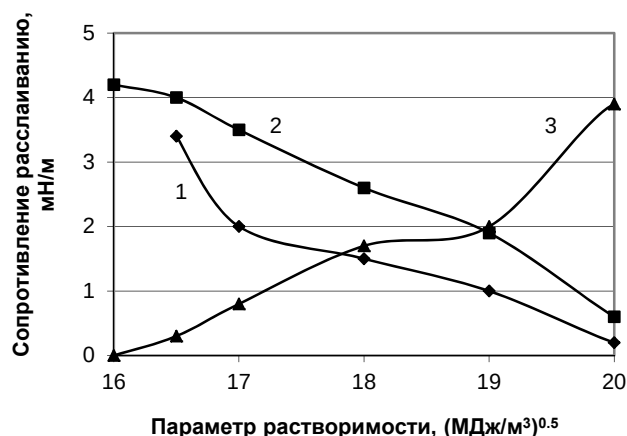


Рис.4. Влияние природы каучуков на сопротивление расслаиванию адгезионных соединений (1 – адгезия к ПИБ-200, 2 – адгезия к НК, 3 – адгезия к СКН-40)

Снятие адгезионных зависимостей (рис.5) убедительно доказывает, что данные работы адгезии смачивания (W_a) могут быть использованы для предварительной характеристики возможных адгезионных свойств композиции. ПИБ-200 (кр.3) в отличие от НК (кр.6) обладает большими значениями сопротивления расслаиванию к смесевому субстрату во всех диапазонах исследуемых концентраций. Уже введение в НК небольших количеств несовместимого СКН-40 (параметр совместимости $\beta = 4,7$ МДж/м²) вызывает резкое уменьшение адгезионной прочности как к адгезиву на основе НК (кр.4), так и к адгезиву на основе СКН-40 (кр.5). Прочность сцепления смесевой композиции ПИБ-200 – СКН-40 (кр.1, 2) с адгезивом на основе СКН-40 (кр.2) также имеет отклонения от аддитивности, что свидетельствует о присутствии значительного количества неполярного ПИБ-200 в поверхностном слое смесового субстрата. В этом случае (кр.3) значения работы адгезии смачивания подтверждают полученные адгезионные характеристики по сравнению с данными, когда в качестве неполярного компонента присутствует неполярный НК (кр.6).

Причины низкого значения сопротивления расслаиванию смесовой композиции НК – СКН-40 (кр.4, 5) к обоим составляющим адгезивам можно объяснить только уменьшением подвижности макромолекул НК в

приповерхностном слое. Это, в свою очередь, снижает вероятность протекания процесса взаимодиффузии неполярных каучуковых сегментов, что приводит к уменьшению аутогезионного взаимодействия.

Состояние поверхностного слоя композиции несовместимых каучуков в соотношении 1:1 (рис.5) при смешении полярных каучуков (СКС-30, СКН-18, 26, 40, 50) с ПИБ-200 (кр.1-3) или НК (кр.4-6) изменяется в сторону превалирования неполярного компонента в поверхностном слое по мере увеличения роста количества полярного компонента в эластомерной композиции. Смачивание капель воды поверхности смесового субстрата ухудшается в связи с тем, что плохая совместимость по мере увеличения полярности каучука в смеси несовместимых полимеров способствует обогащению неполярным компонентом поверхностного слоя субстрата.

Это сказывается на адгезионных характеристиках каучуковой смеси к составляющим композиции. Так адгезив ПИБ-200 (кр.1) увеличивает сопротивление расслаиванию по мере возрастания величины полярности второго компонента эластомера смеси, в то время как адгезив на основе СКН-40 (кр.2), наоборот уменьшает адгезионную прочность при контакте с субстратом. Однако смешение НК с акрилонитрильными каучуками ухудшает прочностные характеристики как к неполярному адгезиву на основе НК (кр.4), так и к полярному адгезиву и СКН-40 (кр.5).

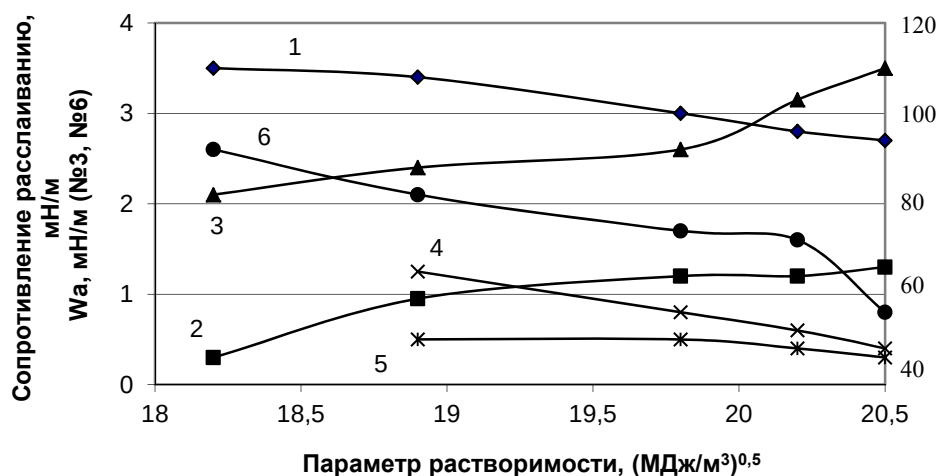


Рис. 5. Зависимость сопротивления расслаиванию и работы адгезии смачивания от параметра растворимости смесового субстрата (1 – ПИБ-200, 2 – СКН-40, 3 – смачивание ПИБ-200+СКН, 4 – НК, 5 – СКН-40, смачивание (НК+СКН))

Столь значительное влияние введения полярного компонента в смесь несовместимых каучуков на основе ПИБ-200 (кр.1 и 2) по сравнению со смесями на основе НК (кр.4 и 5) объясняется подвижностью неполярных макромолекул и их сегментов. Так ранее [14] было установлено, что смесевые композиции на основе ПИБ-200 с нитрильными каучуками обладают большей подвижностью функциональных групп по сравнению со смесями на основе НК. Натуральный каучук значительно снижает подвижность макромолекулярных цепей в силу наличия неперекрещенных связей,

способных взаимодействовать с активными группами нитрильных каучуков и проявлением индукционного взаимодействия белковых веществ, входящих в состав природного НК, с полярными $C\equiv N$ -группами нитрильного каучука.

Проведенный эксперимент убедительно показал, что природа компонентов эластомерной смеси, их соотношение, вязкостные характеристики способствуют изменению состояния поверхностного слоя, что, в свою очередь, влияет на адгезионные свойства смеси несовместимых каучуков.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Липатов Ю.С. Коллоидная химия полимеров. Киев: Наукова думка, 1984. - 344с.
2. Адгезивы и адгезионные соединения./ Пер. с англ. под ред. Л.Х.Ли. М.: Мир, 1988. - 224с.
3. Практикум по коллоидной химии и электронной микроскопии/Под ред. С.С.Воюцкого и Р.М.Панич. М.: Химия, 1974. - 224с.
4. Герасимов С.А. Коллоидно-химические свойства композиций сополими наполнителями для эластичных композиционных материалов. Дис. ... к.х.н. М.: МИТХТ им.М.В.Ломоносова, 1986. - 169с.
5. Киселев В.Я., Внукова В.Г. // Каучук и резина. 1989. №11 С.29-31.
5. Воюцкий С.С. Аутогезия и адгезия высокомолекулярных соединений. Ростехиздат, 1960. -244с.
6. Патрикеев Г.А. Прочность связи между элементами резинотканевых многослойных изделий в производстве и эксплуатации. Сб. Госхимиздат, 1956. - С.87-89.
7. Адсорбция из растворов на твердом теле. / Под ред. Г.Парфита и К.Рочерчера. М.: Мир, 1986. – 637с.
8. Зимон А.Д. Адгезия жидкостей и смачивание. М.: Химия, 1974. – 413с.
9. Bergnius H. // J.Adhesion and Adhesives. 1983. V.3. №2. P.71-84.
- 10.Rihgi Z. // Adv.Polym.Sci. 1980. V.36. P.21-26.
- 11.Пальм Б.А. // Успехи химии. 1961. Т.30. Вып.9. С.1069-1123.
- 12.Gent A.N. // .Adhesives Age. 1982. V.25. №2. P.27-31.
- 13.Ю.Kresge E.N. // J.Appl.Polym.Sci. 1984. V.39. № 2. P.1027-1081.
14. Киселев В.Я., Внукова В.Г. // Каучук и резина. 1995. №6. С.31-35.