

На правах рукописи



Хайруллин Рамиль Камилевич

**ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ НА
АДГЕЗИОННУЮ ПРОЧНОСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ
С РАЗЛИЧНЫМИ СУБСТРАТАМИ**

05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Казань - 2007

Работа выполнена на ОАО «Нижекамскшина» и в Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Казанский государственный технологический университет» (ГОУ ВПО «КГТУ»)

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Дебердеев Рустам Якубович

Официальные оппоненты: доктор технических наук
Хакимуллин Юрий Нуриевич

доктор химических наук
Ключников Олег Романович

Ведущая организация: Институт химической физики РАН
(г. Москва)

Защита диссертации состоится « 11 » апреля 2007 года в 11³⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.080.01 при Казанском государственном технологическом университете по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68 (Зал заседаний Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке Казанского государственного технологического университета.
Автореферат размещен на сайте ГОУ ВПО «КГТУ» (<http://www.kstu.ru>) 5 марта 2007 года.

Автореферат разослан « 9 » марта 2007 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Е.Н. Черезова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Повышение качества изделий с адгезионными соединениями возможно за счет совершенствования рецептур адгезионных композиций, конструкции изделий и всего технологического процесса их производства. Это в полной мере относится и к изделиям различного типа, частью конструкций которых являются адгезионные соединения полимерных материалов с различными субстратами, как металлическими, так и полимерными. К первым, в частности, относятся брекеры автошин, работоспособность которых определяется, главным образом, прочностью адгезионного соединения металлокорда и обкладочных резин, ко вторым – часть конструкции антикоррозионной изоляции стальных трубопроводов полиэтиленовыми лентами с каучуковым адгезивом в местах нахлеста полиэтилен – адгезив. В настоящее время проблема адгезии в таких системах рассматривается, в основном, с точки зрения рецептурно-технологических факторов. Кислотно-основным взаимодействием, играющим, согласно многочисленным литературным данным, важнейшую роль в адгезии подобных систем, достаточного внимания не уделяется.

В связи с вышесказанным, **целью работы** явилось исследование роли кислотно-основных взаимодействий и их влияния на прочность адгезионного соединения в резино-металлокордных и полиэтилен-каучуковых системах.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

- изучить роль кислотно-основных взаимодействий в формировании адгезионной связи резиновых смесей и латунированного металлокорда.
- оценить с этой точки зрения эффективность резорцинсодержащих смол как адгезионных добавок, применяемых для обеспечения стабильности адгезионных свойств в системах «резина - металлокорд».
- проверить, распространяем ли кислотно-основной подход на полимер-полимерные адгезионные системы, в которых один из полимеров выполняет роль твердого субстрата.
- осуществить практическую реализацию результатов работы.

Научная новизна работы. Обнаружено, что повышение адгезионных свойств резины реализуется при усилении кислотности поверхности вулканизата, так как поверхность сульфидированного в процессе вулканизации резины латунированного металлокорда имеет основную (по Льюису) природу.

Эффективность резорцинсодержащих смол как адгезионных добавок для резиновых смесей возрастает по мере роста их кислотности, характеризуемой обратным логарифмом константы диссоциации соответствующего замещенного фенола.

На примере системы «полиэтилен - бутилкаучуковый адгезив» показано, что в отсутствие взаимодиффузии кислотно-основные взаимодействия играют

решающую роль и при формировании адгезионных соединений двух полимерных материалов.

Практическая ценность работы.

Показано, что при одинаковых упруго-прочностных свойствах и технологических факторах для исходных и модифицированных систем присутствие резорцинсодержащей смолы, влияющей на кислотно-основные взаимодействия, положительно сказывается на сохранении адгезионных показателей под действием агрессивных сред (воды и солевых растворов) при близости начальных значений адгезионной прочности исходных и модифицированных материалов. По эффективности модифицирующего действия промышленные резорцинсодержащие смолы располагаются в ряд: «Тиарез» > «Penacolite B-19-S» ≥ «Penacolite PDL-516» > Продукт взаимодействия гексаметоксиметилмеламин с резорцином > «Кивирол».

Резиновая смесь, модифицированная смолой «Тиарез», успешно апробирована на ОАО «Нижекамскшина» (г. Нижекамск) в опытно-промышленном масштабе. На ОАО «НОВАТЭК-ПОЛИМЕР» (г. Новокуйбышевск) по результатам работы оптимизирована рецептура каучукового адгезива антикоррозионной полиэтиленовой ленты для трассовой изоляции трубопроводов.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на конференции «Нефтехимия 2005» (Нижекамск, 2005 г.), Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем» (Яльчик, 2005 г.), научных сессиях КГТУ (Казань, 2003 - 2004 гг.), III Всероссийской конференции «Физико-химия процессов переработки полимеров (Иваново, 2006 г.)».

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 4 статьи и 3 тезиса докладов.

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 102 страницах, состоит из введения, трех глав: обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и приложения. Работа содержит 22 таблицы, 9 рисунков и библиографию из 106 ссылок.

Научное руководство. В научном руководстве работой принимала участие к.т.н., доцент И.А.Старостина. Автор выражает благодарность д.т.н., профессору О.В. Стоянову и к.т.н. Ц.Б. Портному за участие в постановке задач и обсуждении результатов работы.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследовали резиновые смеси модельных и промышленных рецептур на основе натурального и синтетического (СКИ-3) каучуков. В составах вулканизирующих систем использовали полимерную серу Crystex OT-33,

серу сополимерную СПСМ-Д, Сульфенамид М, оксид цинка, стеарин технический, сантогард РVI как замедлитель подвулканизации. В качестве наполнителя использовали углерод технический П 245, стабилизатора - Диафен ФП, мягчителей - масло ПН-бш, канифоль сосновую.

Характеристики кобальтсодержащих промоторов адгезии представлены в таблице 1. В качестве модификаторов использовали вещества, характеристики которых представлены в таблице 2.

Также использовали бутилкаучук (БК) и хлорбутилкаучук (ХБК) производства ОАО «Нижекамскнефтехим», полиэтилен высокого давления (ПЭВД) производства ОАО «Казаньоргсинтез», нефтеполимерные смолы отечественного и зарубежного производства. Состав НПС изучали с помощью ЯМР-спектрометра TESLA 567A.

Таблица 1 - Характеристика кобальтсодержащих модификаторов

Модификатор	Фирма-производитель	Массовая доля кобальта, %	Массовая доля бора, %
Стеарат Со	«Shepherd»	9,5	-
Нафтенат кобальта	«Shepherd»	10,4	-
Луч 1 (Нафтенат кобальта)	ОАО «Луч»	9,3	0,5
Маноболз 680С (Со-В-анилат)	«Rhodia»	22,5	1,8

Составляющие свободной поверхностной энергии (СПЭ) оценивали измерением краевых углов смачивания поверхности образцов тестовыми жидкостями с помощью кагетометра КМ-6 и рассчитывали графически с обработкой методом наименьших квадратов в системе "Microsoft Excel". Тестовые жидкости: вода, анилин, фенол, формамид, глицерин, диметилформамид, диметилсульфоксид, насыщенный раствор K_2CO_3 , йодистый метилен, α -бромонафталин. Параметр кислотности D вычисляли по методу Э.Бергер по уравнению Оуэнса-Вэндта строили график в координатах $(\gamma_i^{ab}/\gamma_i^d)^{1/2} - W_a/2(\gamma_i^d)^{1/2}$, где γ_i^{ab} и γ_i^d – кислотно-основная и дисперсионная составляющие СПЭ тестовых жидкостей, W_a – термодинамическая работа адгезии жидкости на исследуемой поверхности. Точка пересечения графика с осью ординат представляет собой $(\gamma_s^d)^{1/2}$, а тангенс угла наклона прямой линии - $(\gamma_s^{ab})^{1/2}$, где γ_s^d и γ_s^{ab} – дисперсионная и кислотно-основная составляющие СПЭ. Сумма значений γ_s^d и γ_s^{ab} представляет собой среднегеометрическую аппроксимацию полной СПЭ. Далее вычисляли значения γ_s^{ab} из взаимодействия с каждой из 2-х тестовых кислот Льюиса и 2-х тестовых оснований.

Используемые тестовые кислоты и основания имеют попарно весьма близкие значения γ_i^{ab} и γ_i^d (фенол и анилин, глицерин и формамид). Различие в поверхностных энергиях у перечисленных пар незначительно.

Таблица 2 - Характеристика резорцинсодержащих смол

Наименование	структурная формула
Penacolite В-19-S (I) Резорцинформальдегидная смола	
Penacolite PDL-S16 (II) Арилрезорцинформальдегидная смола	
Кивирол* (III) Алкилрезорцинаминоформальдегидная смола (азот - 1,8 % мас)	
Тиарез** (IV) Алкилрезорцинполисульфидная смола	
Продукт взаимодействия гексаметоксиметилмеламина с резорцином (V)	

Массовая доля зола * - 0,04%; ** - 0,8 % R – алкил, R₁ – H или гидроксифенил, R₂ – стирол или гидроксифенил.

При отсутствии кислотно-основного взаимодействия данные пары имели бы приблизительно одинаковые углы смачивания исследуемой поверхности и значения γ_s^{ab} . Но в действительности это не всегда так. Различие в значениях γ_s^{ab} для кислот и оснований, рассчитываемое по формуле:

$$D=2[(\gamma_s^{ab} \text{ анилин})^{1/2} + (\gamma_s^{ab} \text{ формамид})^{1/2}] - [(\gamma_s^{ab} \text{ фенол})^{1/2} + (\gamma_s^{ab} \text{ глицерин})^{1/2}]$$

дает меру кислотности (основности) поверхности. В этом заключается физический смысл параметра кислотности.

Об адгезионной способности к металлу судили по диаметру дефекта при катодном отслаивании в среде 0,1-нормального раствора хлористого натрия при комнатной температуре в течение 8 часов при напряжении 6 В, для чего в покрытие производился начальный дефект диаметром 3 мм.

Свойства резиновых смесей и вулканизатов оценивали по стандартным методикам. Адгезию резин к корду определяли с помощью Н-метода (ГОСТ 14863-69). Оценку адгезионной прочности каучукового адгезива к полиэтилену оценивали согласно ГОСТ Р 51164-98.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Проблема повышения адгезионной прочности в системах «резина – латунированный металлокорд» уже много лет находится в зоне пристального внимания исследователей и технологов в силу ее практической важности. Сложность изучаемых объектов определяет использование различных подходов к ее решению, в том числе, рассмотрение адгезии в металлополимерных системах с позиций теории кислотно-основных взаимодействий.

Исследования показали, что металлические субстраты, как правило, представляют собой льюисовы кислоты. Их параметры кислотности колеблются от 0,9 мДж^{1/2}/м для титана; 4,0 мДж^{1/2}/м для латуни и 5,5-8,1 для различных сталей. Каучуки, в частности, «чистый» СКИ-3, как и другие, не содержат полярных групп, также являются слабыми кислотами с $D = 1,2-3,6$ мДж^{1/2}/м. Исключение составляет бутилкаучук, но его параметр кислотности $D = -0,65$ мДж^{1/2}/м, т.е. близок к 0, и его природа с этой точки зрения близка к нейтральной. Большинство бреккерных резиновых смесей в отсутствие специальных адгезионных добавок также имеют параметры кислотности, свидетельствующие о слабокислой, нейтральной или близкой к таковой природе ($D = 0,9-1,7$ мДж^{1/2}/м.). Поэтому в таких системах сложно ожидать интенсивного адгезионного взаимодействия. Следует также отметить, что, во-первых, в результате вулканизации существенным образом ограничивается подвижность кинетических элементов макромолекул, и они не могут работать по механизму каучуковых адгезивов, чувствительных к давлению. Во-вторых, при использовании нелатунированной стали в качестве корда наблюдается стимулированная серными вулканизирующими агентами интенсивная коррозия металла, сопровождающаяся образованием продуктов, приводящих в потере адгезионной прочности.

При латунировании стального корда ситуация меняется. В результате серной вулканизации резиновой смеси в контакте с субстратом на поверхности латуни (льюисовой кислоты) образуются слои сульфидов и оксидов меди и цинка, что изменяет функциональность ее поверхности. Она приобретает ярко выраженный основной характер (о чем будет сказано ниже), что делает

возможным реализацию специфических (донорно-акцепторных) взаимодействий между адгезивом и субстратом при условии усиления «кислотности» резины за счет введения добавок.

В качестве промоторов адгезии широко используются органические соли кобальта. Изучению их роли в повышении адгезионных свойств резино-кордных систем посвящено много работ. Анализ результатов, представленных в этих публикациях, позволяет предположить, что роль кобальта, главным образом, заключается в том, что он способствует росту толщины и стабильности сульфидного слоя на поверхности латуни, предотвращению его разрушению в результате коррозии, ведущей к нарушению адгезионных связей. Сказанное наглядно иллюстрируется зависимостью коэффициента старения (отношения прочности связи резины и корда до и после старения в агрессивных средах) от концентрации кобальта в резиновой смеси (рис. 1): коэффициент старения линейно возрастает с увеличением содержания кобальта.

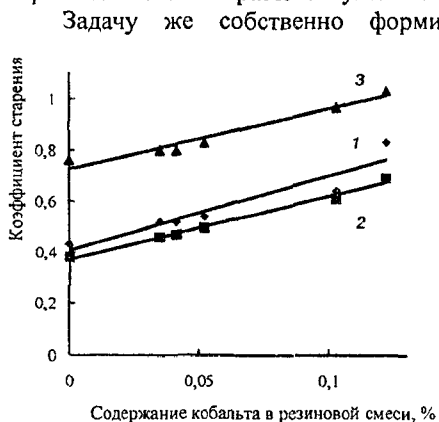


Рис.1. Влияние концентрации кобальта в резиновой смеси на коэффициенты сохранения прочности связи с металлокордом после влажного старения. 1 - 10% NaCl, 90°C, 7ч; 2 - пар, 90°C, 96 ч; 3 - вода, 10 суток.

Задачу же собственно формирования адгезионных связей путем образования комплексов по донорно-акцепторному механизму, по нашему мнению, решают другие адгезионные добавки или фрагменты макромолекул соответствующей функциональности. В частности, таковыми являются гидроксилсодержащие смолы (I) - (V) (табл.2), используемые как промоторы адгезии в резиновых смесях. Их задачей является обеспечение стабильности адгезионной связи резина - корд в условиях старения.

Для выявления их роли в реализации кислотно-основных взаимодействий в системах резина-металлокорд представляет интерес подробнее рассмотреть данные вещества с точки зрения их кислотно-основной природы.

Нами сделана попытка использовать эмпирический подход оценки эффективности взаимодействия молекул и других частиц - атомов, ионов, радикалов, основанный на принципе жестких и мягких кислот и оснований (ЖМКО) Пирсона. Согласно этой получившей широкое распространение в различных разделах химии концепции наиболее устойчивые кислотно-

основные комплексы образуются при жестко-жестком и мягко-мягком кислотно-основном взаимодействии. В общем случае рассматриваемые в настоящей работе объекты -- фенольные системы (табл. 2) представляют собой протонодонорные реагенты, т.е. льюисовские и бренстедовские кислоты. В системе ЖМКО они также относятся к жестким кислотам, и их взаимодействие будет благоприятным (Н-комплекс будет более устойчивым), если в качестве партнера будет выступать жесткое основание – «внешний» атом кислорода, а жесткое основание – атом гидроксильного кислорода - будет предпочтительно координироваться с другим протоном или катионом металла небольшого радиуса.

Изложенные выше представления могут послужить основой оценки характера межмолекулярных взаимодействий вводимых в резиновые смеси адгезионных добавок с металлическими, металлоксидными и металлосульфидными компонентами металлокордового субстрата.

Латунированный металлокорд, находящийся в контакте с резиной, как уже указывалось выше, согласно литературным данным, имеет следующую структуру поверхностных слоев субстрата, показанную на рис. 2. Элементы этой структуры являются потенциальными центрами координации гидроксильных групп фенольных смол.

Наиболее вероятный механизм взаимодействия предполагает образование кислотно-основных комплексов (Н-комплексов), в которых достаточно кислый протон гидроксигрупп фенольного фрагмента связан водородной связью с основными центрами акцептора – атомами кислорода или серы. Во втором случае возможно образование фенолятов меди или цинка. В том или ином случае легкость протекания обсуждаемого взаимодействия будет определяться кислотными свойствами фенола, которые можно проанализировать с позиции электронного влияния заместителей в бензольном кольце.

Количественное описание влияния заместителей в фенолах на их кислотную диссоциацию наилучшим образом удастся осуществить с использованием уравнения Гамметта:

$$pK_a = 9,94 - 2,26 \Sigma\sigma,$$

где pK_a – обратный логарифм константы диссоциации соответствующего замещенного фенола; σ – константа Гамметта, отражающая электронное влияние заместителя (суммы констант всех заместителей).

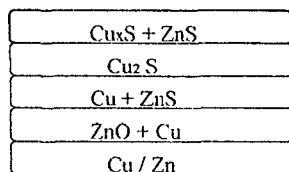


Рис.2. Структура поверхностных слоев латунированного корда (литературные данные)

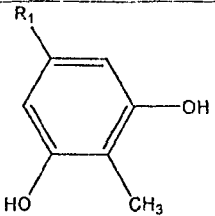
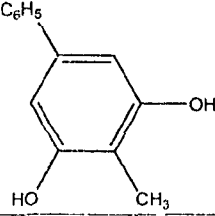
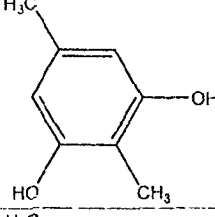
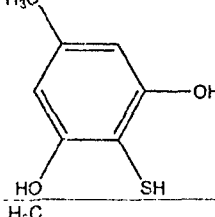
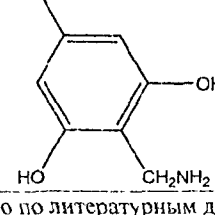
Естественно, использованные в настоящей работе полифенольные системы позволяют, в силу сложности их структуры, оценить влияние заместителей на реакционный центр – гидроксильную группу – лишь в некотором приближении. Одно из них подразумевает выбор моделей в виде фенолов с соответствующими близкими по структуре заместителями в разных положениях кольца. В табл. 3 приведены соответствующие модели, суммарные константы заместителей в них и получающиеся по уравнению Гамметта величины pK_a . Следует отметить, что результат расчета суммарного электронного эффекта заместителей в бензольном кольце – сумма констант Гамметта – также носит оценочный характер, поскольку константы орто-метильных групп в них приравнены пара-метильным и возможный стерический эффект орто-заместителя в суммарной величине $\Sigma\sigma$ не отражен. Однако, по нашей оценке, это не должно сказываться на сравнительной кислотности полимерных фенолов: погрешность оценки не должна превышать 5-7% относительной величины. Подтверждением этого вывода служат небольшие абсолютные величины σ – констант метильных групп $-0.01 \div -0.03$. Кроме того, сопоставление величин pK_a в воде фенола 10.02, крезола (о-метилфенола) 10.33 и диметилфенолов (расположение метилов в разных позициях кольца) 10.40-10.60 подтверждают хорошо известный факт незначительного электронного влияния алкильных групп в ароматических системах.

Приведенные в табл. 3 расчетные значения констант кислотной диссоциации модельных фенолов достаточно хорошо согласуются с литературными данными и могут служить основой для сравнительной оценки протонодонорной способности исследуемых смол по отношению к оксидам и сульфидам меди и цинка поверхностных слоев латунированного металлокорда.

Если предположить, что взаимодействие «смола – оксид (сульфид)» происходит по типу образования Н-комплексов (координация кислого фенольного протона к гетероатому – кислороду или сере), то по степени связанности приведенные в табл. 1 гидроксидароматические соединения можно расположить в ряд: (IV) > (I) \geq (II) > (V) > (III).

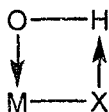
На основании принципа ЖМКО можно сделать заключение о том, что прочность Н-комплекса с оксидом цинка должна быть выше, чем с сульфидами меди и цинка: жесткая кислота (протон) предпочтительно связывается с жестким основанием – атомом кислорода, по сравнению с мягким основанием – сульфидным атомом серы. Однако следует принимать во внимание и относительную пространственную доступность этих протоноакцепторных центров (на поверхности субстрата преобладает сульфид меди).

Таблица 3 - Оценка кислотности модельных фенолов по уравнению Гамметта

Смола	Модельная молекула фенола	$\Sigma\sigma^a$	pK_a
I		$R_1 = H \quad +0,29$ $R_1 = C_6H_5 \quad +0,38$	9,28 9,09
II		+0,38	9,09
III		+0,26	9,45
IV		+0,44	8,95
V		+0,30	9,26

^a - рассчитано по литературным данным

Следует принять во внимание еще одно немаловажное обстоятельство. Строго говоря, с основными центрами связывается не полностью диссоциированный протон, а гидроксильная группа, обладающая, наряду с кислым протоном, также и электроноизбыточным донорным атомом кислорода, который может ориентироваться и связываться по донорно-акцепторному типу с катионоидными атомами металлов – меди и цинка. По литературным данным ионы меди и цинка относятся к промежуточным между жесткими и мягкими кислотами, поэтому они достаточно легко могут образовывать координационные связи с гидроксильным атомом кислорода, образуя четырехцентровые комплексы типа



где М -- ионы меди и цинка, Х- атомы кислорода и серы.

В таком случае протондонорная активность кислотной компоненты будет компенсироваться электронодонорным эффектом гидроксильного кислорода, что приведет к некоторой «маскировке» Н-донорных свойств исследуемой полимерной системы. Однако доминирующим в этом случае, естественно, будет эффект кислотности, только различия будут редуцироваться при переходе от одного члена ряда смол к другому в рамках одной реакционной серии.

Что касается соединений (IV) и (V), то они, кроме гидроксильного атома кислорода, содержат и другие электронодонорные центры, способные образовывать с атомами металлов достаточно прочные координационные связи. В соединении (IV) такими донорными центрами являются атомы серы полисульфидного мостика, и их сродство к достаточно тиофильным атомам цинка и, особенно, меди может послужить причиной возникновения комплексов донорно-акцепторного типа.

В структуре соединения (V) аминотриазинильные фрагменты связаны с фенольными ароматическим кольцом через аминотриазинильные группы, которые, очевидно, будут нивелировать их возможное акцепторное влияние, так что по своему суммарному эффекту они, вероятно, будут уступать заместителям в фенолах (I - II). Нельзя исключить, как и в случае сульфидной композиции (IV), участия в донорно-акцепторном взаимодействии атомов азота, хотя значительная стерическая загруженность молекулы делает факт координации атомов азота к металлам достаточно проблематичным. Поэтому положение бис-триазина (V) в выше приведенном ряду прочности комплексов фенолов с металломатрицей представляется вполне логичным.

Анализ вклада каждого из факторов строения представляется достаточно сложной задачей даже для мономолекулярных систем; она многократно усложняется в полимерных гетерофазных композициях. Однако так или иначе обрисованные выше подходы позволяют на эмпирическом уровне осуществить корреляцию между характером межмолекулярного взаимодействия в изучаемых композициях и адгезионными свойствами резиновых смесей.

Другой подход к анализу межмолекулярных взаимодействий может заключаться в признании факта осуществления химического взаимодействия в системах «фенол (фенольная полимерная молекула) – металл (или металлоксид, металлосульфид)». Возможность образования фенолятов меди и цинка по всем или части гидроксильных групп исследуемых смол обусловлена наличием в полимерных композициях основных катализаторов, используемых при конденсационных методах синтеза полимеров. В этом случае процесс образования фенолятных производных меди и цинка также будет облегчаться при большей активности фенолят-ионов, легкость возникновения которых будет возрастать с увеличением кислотности фенольных фрагментов, т.е. в соединениях (I) и (II).

Если процесс идет не непосредственно с участием гидроксильных групп фенола, но через стадию предварительной его нейтрализации, используемой в качестве катализатора молекулой щелочи, то и тогда обменная реакция щелочного металла на ионы меди или цинка будет облегчаться с введением в бензольное кольцо более акцепторных групп – фенильной, гидроксифенильной, стиральной, сульфидной, т.е. в соединениях (I, II и IV).

Таким образом, при любой из возможных схем межмолекулярного взаимодействия в системах, содержащих фенольные полимерные молекулы и атомы (или ионы) меди и цинка, прочность образуемых при этом водородных (или донорно-акцепторных) комплексов, а также легкость обменных реакций образования фенолятов меди или цинка будет зависеть, прежде всего, от кислотности фенольного фрагмента. Та же, в свою очередь, зависит от акцепторных свойств заместителей в бензольном кольце фенола.

Таким образом, представленный в настоящей работе материал свидетельствует об увеличении сродства вводимых полимерных фенольных композиций с металломатрицей по механизму кислотно-основного взаимодействия с образованием Н-комплексов. Вместе с тем нельзя не учитывать и возможность координации гидроксильного атома кислорода и других, имеющихся в полифенольной макромолекуле донорных атомов (серы и азота), к ионам или нейтральным атомам меди и цинка. Однако этот эффект также является благоприятным с точки зрения упрочнения связей полимер-металл (в сумме водородных связей $-H \cdots O(S)$ и донорно-акцепторных связей $O(S) \rightarrow M(Cu, Zn)$). Хотя проблема учета других факторов, определяющих степень контакта взаимодействующих центров, например, стерического

эффекта групп или доступности металломатрицы в силу ее чисто механической достижимости молекулой полифенола, также вполне значима, она должна решаться в каждом конкретном случае и общей оценке не поддается.

С целью экспериментальной проверки высказанных выше предположений мы оценили прочность связи модельной резиновой смеси (табл. 4) и латунированного металлокорда с точки зрения стойкости к старению в агрессивных средах, так как приведенные в табл. 2 адгезионные добавки призваны, прежде всего, улучшить долговременные адгезионные свойства бреккерных резин. Результаты испытаний представлены в табл. 4.

Таблица 4 - Результаты оценки прочности связи с металлокордом марки 4Л27 (Н) резиновых смесей, контрольной и содержащих 3 м.ч. адгезионной добавки (обозначения см табл 1, 2)

Условия испытания	0*	I	II	III	IV	V
исходная	321	328	326	329	329	333
после старения						
- 10% NaCl, 90°C, 10 ч	186	220	225	204	247	213
- коэффициент старения	0,58	0,67	0,69	0,62	0,75	0,64
- экспозиция в воде 30 суток	189	233	228	201	257	220
- коэффициент старения	0,59	0,71	0,70	0,61	0,78	0,66

*Контрольный образец, не содержащий адгезионной добавки

Можно видеть, что исходная прочность адгезионного соединения, измеренная через 1 сутки после приготовления образцов, близка для всех систем. Также близки и физико-механические свойства резиновых смесей, как исходной, так и модифицированных. Исключение составляет показатель усталостной выносливости, который для модифицированных материалов 3 - 3,5 раза выше, чем для контрольного образца. Однако после старения в агрессивных средах ситуация меняется (табл. 4).

Образцы, содержащие адгезионную добавку, имеют более высокий коэффициент старения (отношение адгезионной прочности после старения к исходному значению), а самым интересным является тот факт, что наблюдается связь между коэффициентами старения и величиной pK_a , характеризующей кислотность адгезионной добавки (рис. 3).

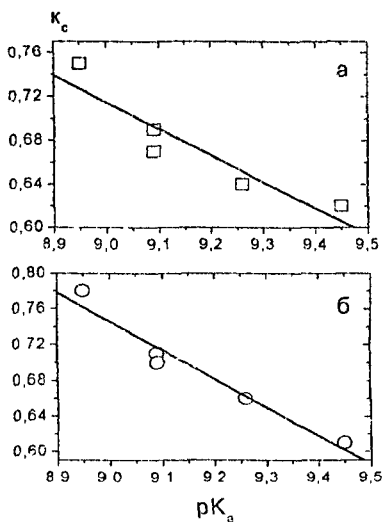


Рис. 3. Связь коэффициента старения и величины pK_a адгезионных добавок; а – старение в 10%-ном растворе NaCl при 90°C в течение 10 ч; б – старение в воде в течение 30 суток

Таблица 5 – Состав модельных резиновых смесей (масс. ч.)

Компонент		Рецептура						
		I	II	III	IV	V	VI	VII
1	Каучук СКИ-3	100	100	100	100	100	100	100
2	Тех углерод П-245	-	29	58	58	58	58	58
3	Полимерная сера	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5
4	Сульфенамид М	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
5	Монобонд 680С (Со-В-аццлат)	-	-	-	0,4	-	-	-
6	Нафтенат кобальта марки Луч 10	-	-	-	-	1,0	-	-
7	Стеарат кобальта	-	-	-	-	-	1,0	-
8	Нафтенат кобальта фирмы «Shepherd»	-	-	-	-	-	-	1,0

Изученные выше системы со смолами в качестве модификаторов имеют высокую адгезию и стойкость к катодному отслаиванию и неудобны для модельных исследований этим методом.

Следует отметить, что характер зависимости подтверждает правомерность предположения об эффективности действия модификатора по его кислотности [(IV) > (I) ≥ (II) > (V) > (III)], учитывая основной характер сульфидов и оксидов меди и цинка, находящихся на поверхности субстрата.

Полученный результат демонстрирует перспективность кислотно-основного подхода к проблеме регулирования адгезионного взаимодействия в системах бреккерная резина – металлокорд.

На ОАО «Нижнекамскшина» резиновые смеси, модифицированные «Тиарезом», успешно прошли опытно-промышленное опробование и рекомендованы к серийному производству.

Для подтверждения роли кислотно-основных взаимодействий в обеспечении прочной связи между вулканизированной резиновой смесью и металлокордом нами были получены модельные резиновые смеси, состав которых представлен в табл. 5. Из полученных модельных резиновых смесей при различных технологических режимах (155°C, 15 и 25 мин.) были отпрессованы пластины в контакте с латуной, близкой по составу к металлокорду, применяемому в шинной промышленности.

Исследованы поверхностно-энергетические характеристики, параметр кислотности и диаметр дефекта при катодном отслаивании резинового покрытия от поверхности латуни. Оказалось, что состав модельных резиновых смесей и температурно-временные параметры вулканизации существенным образом сказываются на поверхностных характеристиках образцов и их стойкости к катодному отслаиванию.

Наблюдается связь между параметром кислотности (D) и диаметром дефекта (D), показанная на рис.4. Учитывая тот факт, что, как было показано ранее, сульфидированная в процессе вулканизации резиновой смеси латунь имеет основную природу, повышение стойкости к катодному отслаиванию по мере роста параметра кислотности (чем выше значение D , тем поверхность более «кислая») является подтверждением роли кислотно-основных взаимодействий при формировании адгезионных связей в резино-металлокордной системе.

Рис. 4. Связь диаметра дефекта при катодном отслаивании и параметра кислотности для модельных резиновых смесей

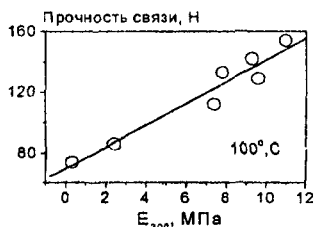


Рис. 5. Связь адгезионной прочности при 20°C и условного модуля модельных резиновых смесей



Рис. 6. Связь адгезионной прочности при 100°C и условного модуля модельных резиновых смесей

удлинении. Полученный результат согласуется с литературными данными, полученными в разное время для других металл-полимерных систем и в очередной раз подтверждает существенность вклада деформационной составляющей в адгезионную прочность системы.

Представляло интерес выяснить, применим ли кислотно-основной подход к полимер-полимерным адгезионным системам, в частности, системе полиэтилен – бутилкаучуковый адгезив. Бутилкаучуковые адгезивы применяются в конструкциях комплектной ленточной изоляции стальных трубопроводов в трассовых условиях. Главным элементом подобных систем является полиэтиленовая лента (основа) с адгезионным (клеевым) слоем на основе бутилкаучука (БК).

При построении рецептур адгезионных композиций на основе БК и хлорбутилкаучука (ХБК) важной задачей является обеспечение требуемой величины адгезионной прочности в нахлесте, то есть на межфазной границе полиэтиленовая основа – адгезив. Эта задача решается, в частности, путем введения в состав адгезива нефтеполимерной смолы (НПС) определенного состава.

Учитывая тот факт, что формирование адгезионного соединения осуществляется при температуре окружающей среды (много ниже температуры начала плавления полиэтилена), обеспечение требуемого уровня его прочности достигается только за счет реализации неспецифических (по механизму работы клеев, чувствительных к давлению) и специфических (кислотно-основных) взаимодействий между адгезивом и субстратом.

Таблица 6 – Характеристики поверхности НПС

НПС	$D(\text{мДж}^{1/2}/\text{м})$
Эскорец 1102	2,1
Эскорец 1304	2,5
Эскорец 1310	-1,2
Эскорец 1401	-2,8
Эскорец М5	-3,3
Пиропласт	0,9
Химпласт	-0,9

В данном разделе работы проанализирована роль кислотно-основных взаимодействий в реализации адгезионного взаимодействия в системе полиэтилен – каучуковый адгезив, модифицированный НПС.

Образцы промышленных НПС зарубежного и отечественного производства охарактеризованы методом ЯМР высокого разрешения. Анализ показал, что выбранные НПС отличаются по химическому строению. Параметры кислотности НПС представлены в табл. 6.

Полученный результат указывает на то, что, отличаясь по кислотно-основным свойствам, рассматриваемые вещества, будучи распределенными в матрице каучукового адгезива, способны по-разному влиять на его поверхностные свойства, в частности D.

Следует отметить (табл. 7), что поверхность полиэтиленовой основы является кислотной ($D > 0$), поверхность ХБК также носит кислотный характер, а поверхность БК имеет весьма слабовыраженную щелочную природу (близка к нейтральной). Таким образом, можно ожидать весьма слабого адгезионного взаимодействия бутилкаучукового и хлорбутилкаучукового адгезива с поверхностью полиэтилена, реализуемого, главным образом, за счет неспецифических (дисперсионных) сил (табл. 8).

Таблица 7 – Поверхностные характеристики каучуков и полиэтилена

Материал	D , (мДж ^{1/2} /м)
Хлорбутилкаучук	3,6
Бутилкаучук	-0,65
ПЭВД	4,05

Таблица 8 – Адгезионная прочность к полиэтилену адгезивов на основе БК и ХБК, немодифицированных НПС

Материал	Прочность адгезионного соединения, Н/см
Бутилкаучуковый адгезив	3,2
Хлорбутилкаучуковый адгезив	3,0

Ситуация меняется при введении НПС, в зависимости от ее параметра кислотности. Как следует из экспериментальных данных, представленных на рис. 7, прочность адгезионного соединения полиэтилена и бутил- и хлорбутилкаучукового адгезива растет с изменением D введенной в адгезив НПС в сторону отрицательных значений, то есть с усилением его щелочного характера. При этом рост содержания НПС с отрицательным D ведет к увеличению усилия отслаивания (рис. 8).

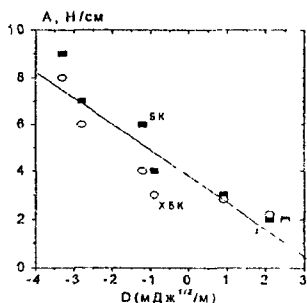


Рис. 7. Связь адгезионной прочности БК- и ХБК-адгезивов и полиэтилена и параметра кислотности НПС. Содержание НПС: 15 %

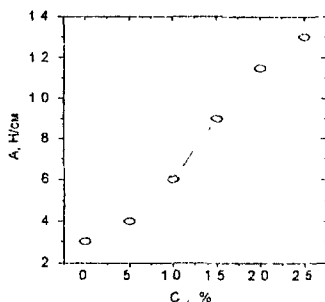


Рис. 8. Влияние концентрации НПС (Эскорец 1401) в бутилкаучуковом адгезиве на его адгезионную прочность к полиэтилену

Таким образом, кислотно-основные взаимодействия играют важную роль в обеспечении требуемого уровня адгезионной прочности в системе полиэтилен - каучуковый адгезив.

Учитывая тот факт, что превышение адгезии над оптимальными значениями может привести к расслаиванию липкой ленты при размотке рулона, нормативной документацией установлен уровень адгезионной прочности, соответствующий 7 Н/см. Данная величина достигается подбором типа НПС и ее дозировки.

ВЫВОДЫ

1. Кислотно-основные взаимодействия играют важнейшую роль в формировании адгезионной связи резиновых брекерных смесей и латунированного металлокорда. Поскольку сульфидированный в процессе вулканизации резины металлокорд имеет основную природу, повышение адгезионных свойств реализуется при усилении кислотности поверхности вулканизата.

2. Эффективность резорцинсодержащих смол как адгезионных добавок для резиновых смесей возрастает по мере роста их кислотности, характеризуемой обратным логарифмом константы диссоциации соответствующего замещенного фенола. По своей эффективности смолы располагаются в ряд «Тиарез» > «Penacolite B-19-S» ≥ «Penacolite PDL - 516» > Продукт взаимодействия гексаметоксиметилмеламина с резорцином > «Кивирол».

3. При одинаковых упруго-прочностных свойствах и технологических факторах для исходных и модифицированных систем присутствие резорцинсодержащей смолы, влияющей на кислотно-основные взаимодействия, положительно сказывается на сохранении адгезионных показателей под действием агрессивных сред (воды и солевых растворов) при близости начальных значений адгезионной прочности.

4. На примере системы «бугилкаучуковый адгезив – полиэтилен» показано, что в отсутствие взаимодействий кислотно-основные взаимодействия играют решающую роль и при формировании адгезионных соединений двух полимерных материалов.

5. Резиновая смесь, модифицированная смолой «Тиарез», успешно апробирована на ОАО «Нижнекамскшина» (г. Нижнекамск) в опытно-промышленном масштабе и намечена к серийному использованию. На ОАО «НОВАТЭК-ПОЛИМЕР» (г. Новокуйбышевск) по результатам работы оптимизирована рецептура каучукового адгезива антикоррозионной полиэтиленовой ленты для трассовой изоляции трубопроводов, а именно, запланирован переход на НПС Эскорец 1401.

14

**ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНО В
СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ:**

1. Хайруллин, Р.К. Кислотно-основные свойства адгезионных добавок и их влияние на прочность крепления резиновых смесей к металлокорду / Р.К. Хайруллин, И.А.Старостина, Р.С. Ильясов, Ц.Б. Портной, С.И. Вольфсон, Е.В. Бурдова, О.В. Стоянов // Вестник Казанского технологического университета. - 2005. - №2. - Ч. 2. - С. 107 - 115.

2. Хайруллин, Р.К. Кислотно-основные взаимодействия и прочность адгезионного соединения системе полиэтилен – бутылкаучуковый адгезив / И.А.Старостина, Р.К. Хайруллин, Е.В. Бурдова, О.В. Стоянов // Вестник Казанского технологического университета. - 2005. - №2. - Ч. 2. - С. 122 - 125.

3. Хайруллин, Р.К. Исследование адгезии компонентов комбинированной адгезионной ленты в нахлесте с точки зрения кислотно-основных взаимодействий / Р.К. Хайруллин, Е.В. Бурдова, И.А. Старостина, О.В. Стоянов // Клеи. Герметики. Технологии. - 2006. - №6. - С. 28 - 30.


4. Хайруллин, Р.К. Роль кислотно-основных взаимодействий в обеспечении адгезионной прочности резины и металлокорда / Ц.Б.Портной, Е.В. Бурдова, Р.К. Хайруллин, И.А.Старостина, С.И. Вольфсон, О.В. Стоянов. // Клеи. Герметики. Технологии. - 2006. - №6. - С. 9 – 11.

5. Хайруллин, Р.К. Кислотно-основные свойства адгезионных добавок резиновых смесей / Ц.Б. Портной, Р.С. Ильясов, Р.К. Хайруллин, Е.В. Бурдова, И.А.Старостина // Материалы VI международной конференции по интенсификации нефтехимических процессов «Нефтехимия – 2005». Нижнекамск, 2005. - С. 80.

6. Хайруллин, Р.К. Влияние кислотно-основных взаимодействий на адгезию резины к латунированному корду / Р.К. Хайруллин, Ц.Б. Портной, Р.С. Ильясов, Е.В. Бурдова, И.А. Старостина // Тезисы докладов и сообщений XII Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем». Йошкар-Ола, 2005. - С. 228.

7. Хайруллин, Р.К. Влияние кислотно-основных взаимодействий на адгезию резиновых смесей к латуни / Е.В. Бурдова, И.А. Старостина, Р.К. Хайруллин, О.В. Стоянов // Тезисы III Всероссийской конференции «Физико-химия процессов переработки полимеров». Иваново, 2006. - С. 91.

Соискатель •

 Хайруллин Р.К.

Заказ № 49

Тираж 80 экз.