

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

С. С. ВОЮЦКИЙ, академик П. А. РЕБИНДЕР, Е. С. ХОРОШАЯ и С. И. ШУР  
**О ПОВЫШЕНИИ АДГЕЗИИ ПОЛЯРНЫХ КЛЕЕВ К РЕЗИНЕ**

Повышение адгезии полярных kleев к высокополимерам является вопросом большой практической значимости. В последнее время предложен ряд методов, предусматривающих улучшение адгезии полярных kleев к резине путем обработки поверхности последней кислотами, окислителями, галогенами и т. д. За границей также предлагались подобные методы<sup>(1)</sup>.

В данной работе более или менее систематически исследовано влияние на адгезионные свойства резины обработки ее различными реагентами.

Проверка влияния химической обработки резины на ее адгезионные свойства проводилась путем испытания на динамометре прочности склеивания образцов резины, склеенных с помощью полярного нитроцеллюлозного или перхлорвинилового kleя. Поскольку можно было предположить, что на адгезию полярных kleев к резине влияет изменение полярности поверхности резины при обработке, контролировался и этот показатель. За меру полярности было взято смачивание резины полярной жидкостью — водой, так как увеличение гидрофильности поверхности должно ити параллельно увеличению ее полярности. Смачивание *B*, значение которого равно косинусу квазиравновесного краевого угла  $\theta$ , капли воды, нанесенной на исследуемую поверхность, определялось по разработанному ранее методу, широко распространенному в настоящее время<sup>(2, 3)</sup>.

Опыты показали, что на результаты обработки весьма сильно влияет предварительная механическая обработка резин. Так например, смачивание одного образца резины на натрийбутадиеновом каучуке составляло +0,174. Адгезия к этому образцу нитроцеллюлозного kleя была весьма плохой. Обработка образца в течение 20 минут 98% серной кислотой не улучшила смачивания и адгезии. Обработка поверхности образца наждачной бумагой снизила смачивание до -0,309 и также не улучшила адгезии. Только комбинированная обработка наждачной бумагой и затем серной кислотой обеспечила резине высокую гидрофильность (смачивание достигло +0,656) и хорошую адгезию к пленке полярного kleя. Положительное действие предварительной механической обработки на смачивание химически обработанной резины и отрицательное ее влияние на смачивание химически необработанных образцов полностью вяжется с наблюдениями<sup>(4-6)</sup>, что при плохом смачивании вещества шероховатость его поверхности способствует увеличению краевого угла, т. е. ухудшает растекание жидкости, тогда как при хорошем смачивании шероховатость, наоборот, уменьшает гистерезис и способствует растеканию.

В связи с тем, что максимальное увеличение смачивания и адгезии наблюдалось при комбинированной обработке, все опыты по химической

обработке резины проводились с образцами, предварительно подвергнутыми обработке с помощью наждачной бумаги.

Влияние времени обработки и концентрации серной кислоты, которой велась обработка, на смачивание резин №№ 1, 2 и 3 показано на рис. 1 и 2. Из рис. 1 видно, что увеличение времени химической обработки влияет положительным образом на гидрофильность и, следовательно, полярность поверхности резины.

Кривые, приведенные на рис. 2, показывают, что обработка 20% серной кислотой не вызывает гидрофилизации. Повышение концентрации кислоты способствует гидрофилизации. В случае образца № 3 обработка 75% серной кислотой обусловливает предельную гидрофилизацию резины (полное смачивание). Измерение прочности склеивания обработанных серной кислотой резин нитроцеллюлозным kleem показало, что наибольшей гидрофилизации отвечает максимальная адгезия.

Обработка соляной кислотой в обычных условиях почти не вызывает гидрофилизации поверхности резины. Обработка кипящим раствором соляной кислоты значительно повышает смачиваемость резины водой и улучшает ее адгезию к полярным kleям. Гидрофилизирующее действие соляной кислоты тем выше, чем выше концентрация раствора, которым велась обработка. Обработка окислителями — хлорной водой, перекисью водорода, щелочным раствором перманганата калия при нагревании также повышает гидрофильность поверхности резины. Из испытанных окислителей по своей эффективности на первом месте стоит перманганат калия.

Рис. 1. Влияние длительности обработки серной кислотой на смачивание резины (концентрация  $H_2SO_4$  98%). 1 — резина № 1, 2 — № 2, 3 — № 3

шает ее адгезию к полярным kleям. Что касается до адгезии полярных kleев к обработанным окислителями резинам, то специальные опыты показали, что прочность склеивания перхлорвиниловым kleем оказалась очень хорошей в случае образцов, обработанных хлорной водой и перманганатом калия. Обработка резины перекисью водорода не обеспечивала достаточно высоких адгезионных свойств.

Обработка образцов бромной водой в течение 5 минут резко увеличивала гидрофильность поверхности. Прочность склеивания резины с полярными kleями в этом случае также резко возрасла. Увеличение длительности обработки бромной водой до 30 минут приводило к сильному растрескиванию поверхности образца. Обработка спиртовым раствором иода также ведет к улучшению смачивания и повышению адгезии, однако в меньшей степени, чем обработка бромной водой.

Резкое увеличение смачивания и адгезии наблюдалось при обработке резины газообразным хлором. Обработка шероховатой поверхности образцов резины бензолом, бензином и дихлорэтаном не приводила к

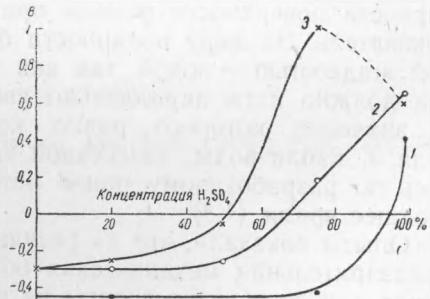
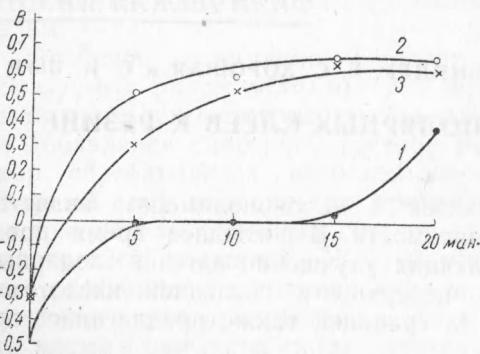


Рис. 2. Влияние обработки серной кислотой различной концентрации на смачивание резины (время обработки 20 мин.).

Обозначение кривых, как на рис. 1

заметному улучшению смачивания, а обработка ацетоном даже несколько снижала смачивание резины по сравнению с таковым для химически необработанной поверхности.

В ряде случаев было обнаружено, что повышение температуры при химической обработке способствует лучшей гидрофилизации поверхности. Никакого увеличения гидрофильтности резин в результате одной термообработки образцов не наблюдалось. Таким образом, следует считать, что возрастание величины смачивания в результате химической обработки при повышенной температуре происходит не в связи с влиянием температуры на резину, а в результате интенсификации химической реакции между вулканизированным каучуком и другими компонентами резины, с одной стороны, и химическим агентом, с другой.

Опыт показал, что на смачивание и адгезионные свойства резины существенно влияет время промывки водой поверхности резины после обработки. Так например, влияние на смачивание времени промывки одной из резин после обработки ее хлорной водой таково:

			Смачивание
Образец, промытый	2 мин.	+ 0,33	
"	30 "	+ 0,15	
"	15 час.	+ 0,07	

Понижение смачивания при увеличении времени промывки наблюдается и в случае обработки резины другими химическими агентами.

Прочность склеивания резины с полярными kleями зависит от степени промывки иначе, чем смачивание; как правило, лучшее склеивание отвечает некоторому оптимальному времени промывки. Можно полагать, что при химической обработке на поверхности резины остаются следы реагента, а также образуются полярные продукты реакции, которые улучшают смачивание, но снижают адгезию, так как эти продукты непрочно связаны с резиной и мешают тесному контакту между поверхностью резины и пленкой. Удаление следов реагентов и этих продуктов, понятно, должно повышать прочность склеивания. Однако чрезмерная продолжительность промывки влияет уже отрицательно на склеивание, так как при длительной промывке удаляются уже прочно связанные с резиной продукты реакции, обусловливающие повышение полярности резиновой поверхности.

Эти опыты ставились с производственными образцами резин. Опыты, поставленные по обработке серной кислотой пленки натурального каучука, полученной выпариванием раствора смокед-шита в толуоле, показали, что смачивание исходной пленки составляло +0,375, после механической обработки +0,122, а после механической и химической обработки +0,515. Подобные же результаты были получены и при обработке хлорной водой чистого натрийбутадиенового каучука и полизобутилена.

Таким образом, гидрофилизация поверхности и повышение адгезии к полярным kleям путем химической обработки возможны не только для резин, но и для невулканизированных и ненаполненных каучуков.

Для объяснения улучшения адгезии полярных kleев к резине при обработке последней химическими агентами может быть предложен ряд объяснений — удаление с поверхности загрязнений, мешающих образованию прочного адгезионного шва, образование на поверхности трещин, увеличивающих площадь соприкосновения с kleевой пленкой, циклизация каучука <sup>(1)</sup> и т. д. Однако все они при ближайшем рассмотрении оказываются либо несостоятельными, либо приложимыми только к отдельным случаям.

С нашей точки зрения, причина повышения адгезионных свойств резины в результате химической обработки носит гораздо более общий

характер и заключается в повышении полярности поверхности образца. Это повышение может достигаться посредством поверхностного сульфирования (обработка серной кислотой), галогенизирования (обработка бромом, иодом, газообразным хлором), гидрохлорирования (действие кипящей соляной кислоты с возможным образованием гидрохлорида каучука), окисления (обработка хлорной водой, перманганатом) или, наконец, за счет обработки любым иным химическим агентом, вызывающим внедрение в поверхностные молекулы каучука полярных групп.

Повышение полярности поверхности резины ведет к увеличению межмолекулярных сил между веществом резины и полярным веществом kleевой пленки, что, конечно, будет проявляться в улучшении склеивания.

Доказательством правильности такого объяснения повышения адгезии полярных kleев к химически обработанной резине служит то обстоятельство, что повышение адгезии всегда сопровождается увеличением гидрофильности (полярности) поверхности резины, а также характерное влияние повышения температуры, вызывающее улучшение адгезии и смачивания резины при ее химической обработке.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова и  
Центральный научно-исследовательский  
институт кожзаменителей

Поступило  
25 V 1950

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Rubber Age, N. Y., **56**, № 4, 400 (1945). <sup>2</sup> П. А. Ребиндер, Физико-химия флотационных процессов, М.—Л., 1933. <sup>3</sup> Л. А. Казаровицкий, Зав. лаб., **8**, 6, 696 (1938); Тр. НИИ ОГИЗа, **4** (1938). <sup>4</sup> П. А. Ребиндер, Изв. АН СССР, сер. хим., **5**, 703 (1936); Вступительная статья П. А. Ребиндера в книге «Новые исследования по теории флотации», М.—Л., 1938. <sup>5</sup> R. N. Wenzel, Ind. Eng. Chem., **28**, 988 (1936). <sup>6</sup> Б. В. Дерягин, ДАН, **51**, 357 (1946).