



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2010153512/05, 27.12.2010

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
27.12.2010

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 27.12.2010

(45) Опубликовано: 27.03.2012 Бюл. № 9

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: RU 2008135056 А, 10.03.2010. RU 2180675
С2, 20.03.2002. RU 2007145750 А, 20.07.2008.
WO 02079542 А2, 10.10.2002. EP 1065573 А1,
03.01.2001.

Адрес для переписки:

413800, Саратовская обл., г. Балаково,
Чапаево, 140, СГТУ

(72) Автор(ы):

**Таганова Виктория Александровна (RU),
Пичхидзе Сергей Яковлевич (RU)**

(73) Патентообладатель(и):

**Государственное образовательное
учреждение высшего профессионального
образования "Саратовский государственный
технический университет" (СГТУ) (RU)****(54) СПОСОБ ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ СТЕКЛОВОЛОКНОПОЛНЕННОГО
ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА**

(57) Реферат:

Изобретение относится к адгезивному составу для крепления резин к стекловолоконнонаполненному политетрафторэтилену во время вулканизации для использования в производстве резинотехнических изделий для автомобильной промышленности. Поверхности стекловолоконнонаполненного политетрафторэтилена обрабатывают

раствором натрий-нафталинового комплекса в тетрагидрофуране, с последующим нанесением раствора 3-глицидоксипропилтриметоксисилана и сушкой при температуре 70-90°C. Техническим результатом изобретения является достижение высокой прочности крепления акрилатных и фтористых резин к поверхности стекловолоконнонаполненного политетрафторэтилена. 2 табл., 1 пр.

RU 2 446 198 С1

RU 2 446 198 С1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: **2010153512/05, 27.12.2010**

(24) Effective date for property rights:
27.12.2010

Priority:

(22) Date of filing: **27.12.2010**

(45) Date of publication: **27.03.2012 Bull. 9**

Mail address:

**413800, Saratovskaja obl., g. Balakovo, Chapaevo,
140, SGTU**

(72) Inventor(s):

**Taganova Viktorija Aleksandrovna (RU),
Pichkhidze Sergej Jakovlevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Gosudarstvennoe obrazovatel'noe uchrezhdenie
vysshego professional'nogo obrazovanija
"Saratovskij gosudarstvennyj tekhnicheskij
universitet" (SGTU) (RU)**

(54) **METHOD OF PROCESSING SURFACE OF FIBRE GLASS-FILLED POLYTETRAFLUOROETHYLENE**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to an adhesive composition for attaching rubber to fibre glass-filled polytetrafluoroethylene during curing for use in production of industrial rubber articles for the motorcar industry. The surface of fibre glass-filled polytetrafluoroethylene is treated with a solution of

sodium-naphthalene complex in tetrahydrofuran, followed by deposition of a solution of 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane and drying at temperature 70-90°C.

EFFECT: high adhesion strength of acrylate and fluoride rubber to the surface of fibre glass-filled polytetrafluoroethylene.

2 tbl, 1 ex

RU 2 446 198 C1

RU 2 446 198 C1

Изобретение относится к разработке адгезивного состава для крепления резины к стекловолоконнаполненному политетрафторэтилену (Ф4С25: фторопласт-4, содержащий 25% вес. стекловолокна) во время вулканизации и может быть использовано в производстве резинотехнических изделий для автомобильной промышленности.

Политетрафторэтилен (ПТФЭ), вследствие особенностей своего химического и физического строения, обладает исключительной химической инертностью, широким диапазоном температур эксплуатации (от -269°C до $+260^{\circ}\text{C}$), низким значением коэффициента трения, неудовлетворительной адгезионной способностью.

Для повышения адгезии ПТФЭ обычно используются приемы модифицирования его поверхности плазмой (Данилин Б.С. Применение низкотемпературной плазмы для травления и очистки материалов. - М.: Энергоатомиздат, 1987, 264 с., Трофименко К.А., Кучеева Е.А. Плазмохимическая модификация поверхности тефлона. XXX Гагаринские чтения. Тезисы докладов международной молодежной научной конференции, т.6., М.: ЛАТМЭС, 2004, с.23-24).

Известно использование карбофункциональных кремний-органических производных, в частности 3-аминопропилтриэтоксисилана (АГМ-9), для приготовления клеев и обработки поверхностей (Моцарев Г.В., Соболевский М.В., Розенберг В.Р. Карбофункциональные органосиланы и органосилоксаны. - М.: Химия, 1990, с.124; Новицкая С.П., Нудельман З.Н., Донцов А.А. Фторэластомеры. М.: Химия, 1988, с.180). Такие клеи могут содержать смолы (резольные, фенольные), 3-амино-пропилтриэтоксисилан (АГМ-9), растворитель (метилэтилкетон). Содержание воды в органическом растворителе - метилэтилкетоне (ТУ 6-09-782-76) лимитируется нормативным документом и не превышает 0,8% вес. Органический растворитель в таких клеях является основным, вода - второстепенным. При разбавлении метилэтилкетона водой в таком клее существенно падает адгезивная прочность резины к металлу.

Известны водные клеи фирмы Henkel XW 7484 и XW7856, представляющие собой водные дисперсии, коалесцирующие на поверхности разогретого металла в монолитную пленку (Морозов Ю.В., Резниченко С.В. Последние достижения в области химии и технологии эластомеров - Международная конференция по каучуку и резине IRC'98, Каучук и резина, №1, 1999, с.46). Такие адгезивы сравнимы с системами, содержащими растворитель, хотя и несколько уступают им по прочности крепления резины к металлу. Однако отсутствуют данные, на основе каких эластомеров осуществляется крепление резин, и о составах этих эластомеров (Байерсдорф Д. Крепление резин к металлу с помощью связующих систем "Хенкель". Каучук и резина, №6, 1996, с.3...7).

Известны клеи и адгезивы для крепления изделий из резины на основе акрилатных каучуков к металлическим поверхностям во время вулканизации: Хемосилы 350 и 360 (сухой остаток 38-42% вес. и 42-45% вес., соответственно) фирмы Henkel, водо-эмульсионный клей ВА-1 (ТУ 2294-330-12654617-95, сухой остаток не менее 12% вес.).

В состав клеев Хемосил 350 и 360 (по аналогии с Хемосил 211) входят растворимые органические полимеры и диспергированные твердые вещества в органических растворителях (этанол/этилацетате). Данный продукт входит в группу легковоспламеняемых веществ (Henkel KGaA, SPK 04/90).

Основными недостатками являются применение при их изготовлении различных растворителей и высокое содержание сухого остатка, представляющего собой набор различных растворимых полимеров, диспергированных твердых веществ.

В состав вододисперсионного клея ВА-1 входит фенольная водорастворимая смола, полимеры (полибутадиен) и диспергированные твердые вещества. Конкретный состав не приводится.

5 Известно введение в состав резины модифицирующей добавки Р-152 (четвертичной аммонийной соли 1,8-дiazобикарбондиимидо[5,4,0]-ундецена-7 и новолачной смолы) для увеличения адгезии резин на основе фтор- и эпихлоргидринкаучуков (Нудельман З.Н. Фторкаучуки: основы, переработка, применение. М.: ООО ПИФРИАС, 2007, 364 с.).

10 Известен также адгезивный состав (Гольфарб В.И., Ляпаева Н.А., Горбань В.И., Пичхидзе С.Я. Патент №2180675. Адгезивный состав), представляющий собой водный адгезив для фтористых резин, пригодный для крепления акрилатных резин к металлической поверхности арматуры манжеты. Основным недостатком адгезива является необходимость при его использовании соблюдать гомогенность состава, который представляет собой набор различных растворимых полимеров и

15 диспергированных твердых веществ. Известен химический способ обработки поверхности ПТФЭ (Ковачич Л. Склеивание металлов и пластмасс: пер. со словац. / Под ред. А.С.Фрейдина - М.: Химия, 1985, 240 с.), который обеспечивает равномерность обработки и высокую адгезионную прочность. Сущность способа заключается в обработке ПТФЭ в течение 5-15 минут при 20°C раствором, приготовленным следующим образом: 128 г нафталина растворяют в 1 л тетрагидрофурана, добавляют 23 г металлического натрия и 2 часа перемешивают. Затем ПТФЭ промывают ацетоном, водой и сушат.

20 Наиболее близким к заявляемому способу является химический способ обработки поверхности ПТФЭ (Зуев А.В., Панова Л.Г., Пичхидзе С.Я. Патент №2400493. Способ обработки поверхности стекловолоконнаполненного политетрафторэтилена). Данный способ представляет собой последовательную обработку поверхности стекловолоконнаполненного политетрафторэтилена натрий-нафталиновым

30 комплексом в тетрагидрофуране и 3-аминопропилтриэтоксисиланом в этиловом спирте с последующей сушкой при температуре 70-90°C (прототип). Недостатком данного способа является низкая прочность крепления стекловолоконнаполненного политетрафторэтилена с акрилатной и фтористой резинами при их совулканизации.

35 Техническим результатом изобретения является достижение высокой прочности крепления акрилатных и фтористых резин к поверхности стекловолоконнаполненного политетрафторэтилена.

40 Указанный технический результат достигается путем последовательной обработки поверхности стекловолоконнаполненного политетрафторэтилена натрий-нафталиновым комплексом в тетрагидрофуране и 3-глицидоксипропилтриметоксисиланом в этиловом спирте с последующей сушкой при температуре 70-90°C.

Пример. Адгезия стекловолоконнаполненного ПТФЭ к акрилатным и фтористым резинам.

45 В заявленном техническом решении используется химический метод модифицирования поверхности стекловолоконнаполненного ПТФЭ, заключающийся в последовательном погружении образца на 5 минут в натрий-нафталиновый комплекс в тетрагидрофуране с последующей промывкой ацетоном, водой и сушкой. Затем проводится обработка образца 3-глицидоксипропилтриметоксисиланом в

50 этиловом спирте с последующей сушкой при температуре 70-90°C. Оптимальная концентрация 3-глицидоксипропилтриметоксисиланом в этиловом спирте составляет 2-4% вес. Концентрации менее 2% вес. и более 4% вес., как показали

эксперименты, приводят к снижению прочности адгезии резин и стекловолокнонаполненного ПТФЭ.

Соединение резиновых смесей к модифицированным образцам Ф4С25 производили в вулканизационном прессе.

5 Определение прочности адгезионного взаимодействия резин и стекловолокнонаполненного ПТФЭ проводилось по ГОСТ 6768-75.

При этом определялось усилие, необходимое для разделения слоев резины и Ф4С25. Испытывался образец шириной ($25 \pm 0,5$) мм, толщиной 4 мм и длиной, обеспечивающей расслоение на участке не менее 100 мм. Испытания проводили на разрывной машине Zwick/Roell со скоростью перемещения подвижного захвата 100 мм/мин.

15 Результаты исследования приведены в табл.1. Расшифровка составов резиновых смесей приведена в табл.2.

Таблица 1				
Прочность связи, кгс/см, при расслоении «резина-Ф4С25»				
№ п/п	Резиновая смесь	Обработка ПТФЭ		
		натрий-нафталиновый комплекс, затем АГМ-9	натрий-нафталиновый комплекс, затем А-187	А-187, затем натрий-нафталиновый комплекс
1	2803-9 на основе акрилатного каучука Акрон XF-5140	1,89	2,09	0,71
2	2803-23 на основе акрилатного каучука Акрон XF-5140	0,84	0,97	0,46
3	420-35 на основе фтористых каучуков СКФ-26 и СКФ-26 ОНМ	0,82	0,94	0,54
4	420-67 на основе фтористого каучука G-752	2,01	2,27	1,63

30 Анализ результатов показал, что прочность связи «резина-Ф4С25» после химической обработки Ф4С25 раствором натрий-нафталинового комплекса в тетрагидрофуране с последующим нанесением А-187 в этиловом спирте в 1,11-1,15 раза превышает значение прочности связи при обработке поверхности Ф4С25 раствором натрий-нафталинового комплекса в тетрагидрофуране с последующим нанесением АГМ-9. А-187, как бифункциональное соединение, обеспечивает химическое взаимодействие между матрицей резины (каучуком) и поверхностью Ф4С25, чем достигается повышение прочности связи «резина-Ф4С25». Причем этот факт отмечен для всех исследованных резиновых смесей, приведенных в табл.2.

40 Первоначальная обработка А-187, затем химическая модификация, отрицательно сказывается на прочности связи «резина-Ф4С25». Цвет поверхности Ф4С25 изменяется до светло-коричневого. Это связано с тем, что присутствие А-187 на поверхности Ф4С25 препятствует более полному дефторированию полимера и, соответственно, приобретению темно-коричневого цвета.

45 При обработке поверхности Ф4С25 раствором натрий-нафталинового комплекса происходит дефторирование полимерной цепи и образование двойных связей в макромолекуле ПТФЭ, что подтверждается появлением в ИК-спектре полос поглощения ($\nu^s=1592,0 \text{ см}^{-1}$, $\nu^{as}=1417,7 \text{ см}^{-1}$), соответствующих колебаниям связи С=C, отсутствующих у немодифицированного Ф4С25. По образующимся кратным связям может осуществляться взаимодействие стекловолокнонаполненного ПТФЭ с 50 аминок группой карбамата гексаметилендиамина, входящего в состав акрилатной резины в качестве связующего.

Не исключено, что остаточные метокси-группы А-187 в процессе вулканизации при высокой температуре и давлении продолжают связываться с компонентами резины, а

именно с Si-OH группами минеральных наполнителей (белая сажа BC-100, диатомитовая земля Celite-219 и др.) акрилатной резины.

Присутствие в А-187 эпокси-группы может привести к взаимодействию с группой -ОН бис-фенола (связующее фторкаучука) в процессе привулканизации стекловолокнонаполненного ПТФЭ к фтористой резине.

Таким образом, прочность связи стекловолокнонаполненного ПТФЭ с резиной на основе фтористых и акрилатных каучуков может быть повышена дополнительной модификацией поверхности фторопластового композита Ф4С25 3-глицидоксипропилтриметоксисиланом в этиловом спирте, предварительно обработанного раствором натрий-нафталинового комплекса в тетрагидрофуране.

При этом расход составов на первой и второй стадиях обработки поверхности Ф4С25 составляет 2900 ± 50 и 300 ± 10 мл/м², соответственно.

Таблица 2

Исследованные составы акрилатных и фтористых резин					
№ п/п	Состав	Шифр резины			
		2803-9 (на 100 массовых частей каучука)	2803-23 (на 100 массовых частей каучука)	420-35 (на 100 массовых частей каучука)	420-67 (на 100 массовых частей каучука)
1	Каучук Акрон XF-5140	100	100		
2	Диафен ФП		2		
3	Стеариновая кислота Т-32		1		
4	Силикагель Carplex 1120	50	7,6		
5	Белая сажа BC-100		50		
6	Диатомитовая земля Celite 219	35	25		
7	Волластонит FW 325	50	40	8	
8	Графит Superior 5026		2	0,3	1
9	АГМ-9	0,4	0,4		
10	Техуглерод Т-900/Окись железа	-/2	3/3	-/0,2	2/2
11	Тетрастеарат пентаэритрита/Воск ЗВ-П	-/1	2/1	-/0,2	-/0,3
12	Дибутилсебацат/Низкомолекулярный полиэтилен/Амины таловые		2/-/-	1,5/2/1,2	
13	Дифенилгуанидин	1	1		
14	Гексаметилендиаминкарбамат	0,7	0,7		
15	Каучук СКФ-26/ СКФ-26 ОНМ/G-752*			66/34/-	-/100
16	Окись магния RA-200/магнезия жженая			-/8	3/-
17	Гидроокись кальция Caldic 2000			6	6
18	Сульфат бария			15	35
19	Фторид кальция			7	35
20	Лак рубиновый			0,2	
21	Бисфенол А (дифенилолпропан)			1,6	
22	Октаэтилтетраамидофосфонийбромид			0,3	
	Сумма	240,1	240,7	151,5	184,3
	Вязкость, МЛ (1+4) 120°С, ед. Муни	60	60	103,5	89

* катализатор и связующее входят в состав каучука

Формула изобретения

Способ обработки поверхности стекловолокнонаполненного политетрафторэтилена для крепления к нему резин на основе акрилатного или фтористого каучука раствором натрий-нафталинового комплекса в тетрагидрофуране с последующим нанесением 2-4 вес. %-ного раствора 3-глицидоксипропилтриметоксисилана в этиловом спирте и сушкой при температуре 70-90°С.