

АДГЕЗИЯ ПОЛИМЕРОВ

VII. АДГЕЗИЯ КАРБОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ СОПОЛИМЕРОВ К СУБСТРАТАМ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

*С. С. Волоцкий, В. Л. Вакула, Н. И. Смелая,
И. А. Туторский*

Ранее нами было исследовано влияние полярности полимеров на их адгезию к различным высокомолекулярным субстратам [1, 2]. В качестве адгезивов в этих работах были использованы бутадиенакрилонитрильные сополимеры, содержащие различные количества ионогенной нитрильной группы.

В настоящей работе изучалось влияние на адгезию полимеров к полярному и неполярному субстратам содержания в адгезиве ионогенной карбоксильной группы. В виде адгезивов были использованы карбоксилсодержащие бутадиенстирольные каучуки с различным количеством остатков метакриловой кислоты (МАК) в молекуле. В одной из серий опытов были использованы также карбоксилсодержащие бутадиенстирольные каучуки, имеющие в молекуле различное количество стирольных остатков при одном и том же содержании МАК.

Исследование адгезии карбоксилсодержащих каучуков интересно не только с теоретической стороны, поскольку оно позволяет установить роль ионогенной группы при склеивании, но имеет и большое практическое значение, так как эти сополимеры получили в последние годы весьма широкое применение. Рядом работ Долгоплоска с сотрудниками [3, 4] и Брауна с сотрудниками [5—7] было показано, что карбоксилсодержащие каучуки обладают высокими механическими показателями и эластическими свойствами. В обзоре Брауна [7] также отмечается, что применение карбоксилсодержащих каучуков весьма перспективно в качестве адгезивов при склеивании различных материалов. Применение латексов карбоксилсодержащих бутадиенстирольных и бутадиеновых каучуков для пропитки шинного корда показало значительное повышение прочности связи между резиной и кордом, пропитанным этими латексами, по сравнению с пропиткой обычными бутадиенстирольными латексами [8, 9].

В качестве субстратов в данной работе использовали пленки из полярного полиамида (перфоль ПК-4) и неполярного полиэтилена.

Для определения адгезии сополимеров к субстратам изготавливали их склейки по методике, описанной ранее [10].

Часть склеек после их изготовления прогревали в течение 30 мин. в термостате при различных температурах. Все склейки, как прогретые, так и непрогретые, испытывали при комнатной температуре на адгезиометре ЦНИКЗ при постоянной скорости расслаивания, равной 0,3 см/сек.

Во время испытания склеек вели тщательное наблюдение за характером их расслаивания, которое в разных случаях было адгезионным, когезионным или смешанным. О характере расслаивания можно было также судить по виду полученных адгезиограмм.

Адгезию количественно оценивали по сопротивлению расслаиванию склеек P , выраженному в Г/см.

Различный характер расслаивания обозначен в таблицах буквами А, К и С для адгезионного, когезионного и смешанного расслаивания склеек соответственно. На графиках кривые, характеризующие изменение сопротивления расслаиванию и соответствующие когезионному типу разрушения склеек, изображены пунктирной линией, а соответствующие адгезионному — сплошной.

Все приведенные значения сопротивления расслаиванию являются средними величинами из 6—10 параллельных измерений.

1. Влияние на адгезию к полиамиду количества карбоксильных групп в сополимерах. Как было показано в предварительных опытах [10], адгезия бутадиенстирольных каучуков к различным субстратам при содержании в них 1% метакриловой кислоты резко увеличивается по сравнению с адгезией бутадиенстирольных сополимеров, не содержащих карбоксильных групп.

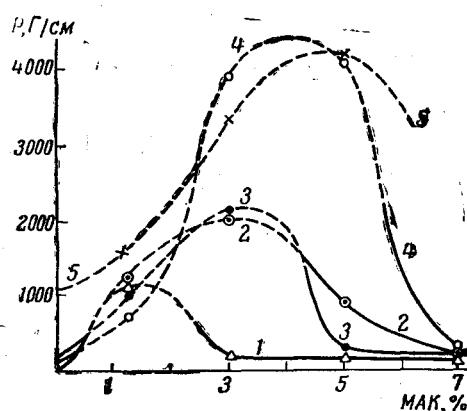


Рис. 1. Сопротивление отслаиванию (P) от полиамида сополимеров бутадиена, стирола и МАК в зависимости от содержания в них МАК (при содержании стирола 30%):

1 — исходные склейки; 2 — склейки, отработанные в течение 30 мин. при 75°; 3 — то же, при 100°; 4 — то же, при 125°; 5 — то же, при 150°

жащих карбоксильных групп. Для более детального исследования зависимости адгезии от содержания карбоксильных групп в сополимерах были взяты карбоксилсодержащие бутадиенстирольные каучуки с 1,25; 3; 5 и 7% МАК в сополимере и одинаковым (30%) содержанием стирола.

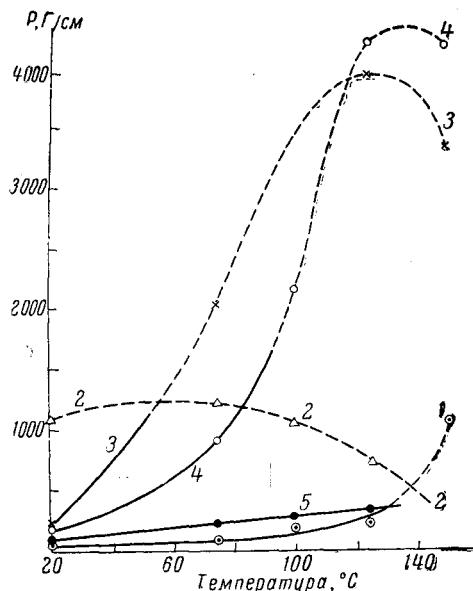
На рис. 1 представлено изменение сопротивления отслаиванию этих каучуков от полиамида в зависимости от содержания карбоксильных групп и от температуры термообработки склеек. Как можно видеть, сопротивление расслаиванию склеек по мере увеличения содержания МАК в сополимере во всех случаях сначала возрастает, а затем падает, причем разрушение склейки имеет вначале адгезионный характер (за исключением склейки, прогретой при 150°), потом когезионный и, наконец, при большом содержании МАК, когда адгезив становится сильно полярным, снова адгезионный. Подобная зависимость объясняется, очевидно, тем, что с увеличением полярности сополимера вначале улучшается совместимость адгезива и субстрата, что, конечно, способствует диффузии и адгезии. Однако при большом содержании карбоксильных групп резко возрастает как жесткость молекулярных цепей, так и межмолекулярные взаимодействия. Это ведет уже к ухудшению диффузии молекул адгезива в субстрат и таким образом понижает адгезию.

Интересно, что с повышением температуры термообработки максимальная прочность склеек неуклонно растет, а максимум на кривых передвигается вправую сторону диаграммы, что соответствует более высокому содержанию МАК в сополимере. Причина этого, вероятно, кроется в том, что повышение температуры увеличивает гибкость цепей и разрушает межмолекулярные связи, облегчая тем самым диффузию. Понятно, что при таких условиях, согласно развитым нами представлениям [1], основную роль будет играть уже не скорость диффузии (кинетический фактор), а совместимость адгезива с субстратом (термодинамический фактор), которая в связи с высокой полярностью субстрата (полиамида) возрастает с увеличением содержания в адгезиве полярных карбоксильных групп.

На рис. 2 те же данные представлены в виде кривых, характеризующих изменение сопротивления расслаиванию от температуры термообработки для склеек, изготовленных с применением адгезива различной полярности. И в этом случае видно, что максимальное сопротивление расслаиванию наблюдается у склеек, при изготовлении которых был использован адгезив средней полярности. Склейки, полученные с применением сополимера, содержащего 7% МАК, показывают весьма малое сопротивление расслаиванию при всех температурах термообработки. Наблюданное после интенсивной термообработки (150°) понижение когезионной прочности некоторых склеек (кривые 2, 3, 4) объясняется, вероятно, структурными изменениями полимера при этой температуре.

Рис. 2. Сопротивление отслаиванию (P) от полиамида сополимеров бутадиена, стирола и МАК в зависимости от температуры термообработки:

1 — сополимер, не содержащий МАК; 2 — то же, содержащий 1,25% МАК; 3 — то же, содержащий 3% МАК; 4 — то же, содержащий 5% МАК; 5 — то же, содержащий 7% МАК



Представило интерес более точно определить, какому содержанию МАК в бутадиенстирольном сополимере отвечает максимальная адгезия. С этой целью нами были проведены специальные опыты по определению адгезии к полиамиду серии бутадиенстирольных сополимеров, содержащих 30% стирола и 0; 0,3; 0,5; 1,25; 2; 3; 7 и 10% метакриловой кислоты. Эти каучуки в отличие от каучуков, послуживших объектами исследования в предыдущей серии опытов, были получены в лаборатории при одинаковых условиях¹. Склейки были изготовлены обычным способом при температуре 20° . Изменение сопротивления расслаиванию склеек в зависимости от содержания в адгезиве МАК представлено в виде графика на рис. 3. Как можно видеть, максимальная адгезия к полиамиду приходится на сополимеры, содержащие 0,3 — 1,25% МАК. Это в общем хорошо согласуется с результатами предыдущей серии опытов.

2. Влияние на адгезию к полиамиду содержания стирола в карбоксилсодержащих каучуках одинаковой полярности. Для проведения этой серии опытов были взяты сополимеры с одинаковым содержанием МАК (1,25%), но с различным содержанием стирола. Склейки получали обычным образом, причем часть склеек подвергали термообработке в течение 30 мин. при 100° . Результаты испытаний, представленные на рис. 4, показывают, что адгезия карбоксилсодержащих каучуков с одинаковым количеством полярного компонента сильнейшим образом зависит от содержания в сополимере стирола, а именно адгезия падает с увеличением содержания последнего. Меньшие значения сопротивления расслаиванию склеек, полученных с применением каучука, не содержащего стирол, по сравнению с каучуком, содержащим 10% стирола, не противоречат этому, так как в обоих случаях расслаивание склеек носило когезионный характер. Это указывает на то, что при расслаивании определялась не адгезионная, а

¹ Пользуемся случаем выразить благодарность Б. А. Долгоплоску и В. Н. Рейх за предоставление образцов карбоксилсодержащих каучуков, использованных для проведения этой серии опытов.

когезионная прочность, которая, конечно, будет больше для каучука, содержащего 10% стирола.

Падение адгезии с увеличением количества стирола в макромолекуле безусловно связано с наличием в молекулярной цепочке боковых фенильных групп, делающих ее менее гибкой и менее способной к диффузии. Существенно, что понижение адгезии при увеличении числа фенильных групп, наблюдавшееся для полярных карбоксилсодержащих полимеров, в общем

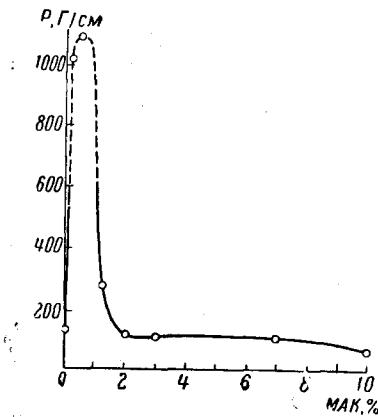


Рис. 3

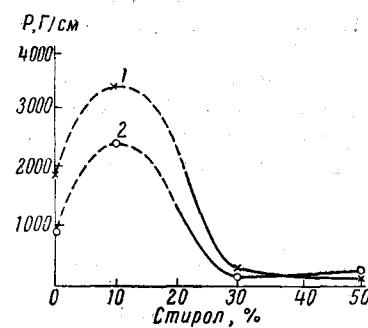


Рис. 4

Рис. 3. Сопротивление отслаиванию (P) от полиамида опытных сополимеров в зависимости от содержания в них МАК (при содержании стирола 30%)

Рис. 4. Сопротивление отслаиванию (P) от полиамида сополимеров бутадиена, стирола и МАК в зависимости от содержания в них стирола (при содержании МАК 1,25%):

1 — исходные склейки; 2 — склейки, обработанные в течение 30 мин. при 100°

аналогично картине, отмеченной ранее [10] для неполярных бутадиеновых и бутадиен-стирольных каучуков, с той лишь разницей, что значения как адгезионной, так и когезионной прочности в нашем случае больше, чем для неполярных сополимеров.

Повышение адгезии сравнительно слабополярных полимеров (содержащих всего до 1,5—2,0 МАК) по сравнению с адгезией неполярных полимеров связано, вероятно, с улучшением растворимости этих сополимеров в полиамиде.

Термообработка склеек при 100°, как и в случае, когда исследовалась зависимость адгезии сополимеров от содержания в них полярного компонента, также увеличивает адгезию. Падение значений сопротивления отслаиванию при когезионном характере разрушения склейки указывает на протекающие в сополимере при термообработке процессы деструкции.

3. Адгезия карбоксилсодержащих каучуков к полиэтилену. Испытание склеек карбоксилсодержащих бутадиенстирольных каучуков с неполярным субстратом — полиэтиленом, результаты которого приведены в табл. 1 и 2, показало, что адгезия в этом случае мала и практически не зависит от содержания в сополимерах как полярного компонента, так и стирола. Малые значения адгезии и отсутствие зависимости адгезии от количества полярных и фенильных групп в исследованных каучуках обусловлено, конечно, несовместимостью полярных карбоксилсодержащих каучуков с неполярным субстратом. На величине адгезии, вероятно, отчасти сказывается также и фазовое состояние субстрата: полиэтилен при 20° находится, как известно, в кристаллическом состоянии.

При большой разнице в полярностях адгезивов и субстрата даже такое эффективное средство повышения диффузии макромолекул, как термообработка склейки, оказывается не в состоянии в сколько-нибудь значительной мере увеличить адгезию большинства исследованных каучуков. Только для каучуков с малым содержанием МАК или стирола увеличение

Таблица 1

Сопротивление отслаиванию P от полиэтилена сополимеров бутадиена, стирола и МАК в зависимости от содержания в них МАК (при содержании стирола 30%)

Обработка склейки	Содержание в сополимере МАК, %							
	0		0,3		0,5		1,25	
	характер рассла- ивания	P	характер рассла- ивания	P	характер рассла- ивания	P	характер рассла- ивания	P
Без обработки	A	57	A	69	A	63	A	26
Обработка в течение 30 мин. при 100°	C	A 52 K 390	K	648	K	1042	A	47

Обработка склейки	Содержание в сополимере МАК, %							
	2		3		7		10	
	характер рассла- ивания	P	характер рассла- ивания	P	характер рассла- ивания	P	характер рассла- ивания	P
Без обработки	A	36	A	35	A	46	A	39
Обработка в течение 30 мин. при 100°	A	68	A	51	A	60	A	54

температуры прогрева склеек до 100° приводит к резкому повышению адгезии, вплоть до того, что в некоторых случаях адгезия каучуков к полиэтилену превышает когезионную прочность субстрата.

Таблица 2

Сопротивление отслаиванию P от полиэтилена сополимеров бутадиена, стирола и МАК в зависимости от содержания в них стирола (при содержании МАК 1,25%)

Обработка склейки	Содержание в сополимере стирола, %							
	0		10		30		50	
	характер рассла- ивания	P	характер рассла- ивания	P	харак- тер рассла- ивания	P	харак- тер рассла- ивания	P
Без обработки	A	37	A	50	A	26	A	37
Обработка в течение 30 мин. при 100°	Субстрат рвется	—	Субстрат рвется	—	A	47	A	30

Как видно из табл. 1, адгезия слабополярных каучуков (содержащих 0,3 — 0,5% МАК) к полиэтилену после прогрева склеек при 100° превышает адгезию к тому же субстрату как неполярного сополимера, не содержащего МАК, так и адгезию более полярных сополимеров. Большую адгезию к полиэтилену сополимеров с 0,3 — 0,5% МАК, по сравнению с адгезией сополимеров, содержащих более значительные количества поляр-

ного компонента, можно легко объяснить тем, что слабополярные каучуки обладают достаточно хорошей совместимостью с неполярным субстратом при одновременной гибкости молекул, обеспечивающей возможность их диффузии в полиэтилен. Что же касается того, почему адгезия слабополярных каучуков к полиэтилену больше адгезии неполярного сополимера, то причина этого кроется, вероятно, в большем молекулярном весе последнего, что затрудняет диффузию [2]. Вискозиметрия подтвердила это: относительная вязкость 1%-ного раствора малополярных каучуков, содержащих всего 0,3—0,5% МАК, оказалась в 3—4 раза меньше вязкости неполярного каучука, не содержащего МАК вовсе.

Выводы

1. Исследована адгезия карбоксилсодержащих бутадиенстирольных каучуков с различным количеством полярного компонента (метакриловой кислоты) и стирола к полиамиду.

2. Показано, что при увеличении содержания в сополимере метакриловой кислоты адгезия сополимеров к полиамиду вначале резко увеличивается, а затем так же резко падает. Максимальные значения адгезии сополимера к полиамиду при комнатной температуре контакта наблюдаются при содержании в сополимере 0,3—1,25% МАК.

3. Установлено, что увеличение содержания стирола в карбоксилсодержащих каучуках с одинаковым содержанием полярного компонента приводит к понижению адгезии к полиамиду.

4. Показано, что прогрев склеек исследованных каучуков с полиамидом увеличивает адгезию, очевидно, в результате ускорения диффузии адгезива в субстрат.

5. Исследована адгезия к полиэтилену карбоксилсодержащих сополимеров с различным содержанием МАК и стирола и показано, что она весьма невелика и практически (за исключением сополимеров с малым количеством МАК и стирола) не зависит от содержания в сополимерах полярного компонента, стирола, а также от температуры прогрева. Малая адгезия карбоксилсодержащих сополимеров к неполярному субстрату объясняется в основном несовместимостью полярного адгезива с неполярным субстратом.

6. Результаты работы обсуждены с точки зрения диффузионной теории адгезии.

Московский институт тонкой
химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
9 V 1960

ЛИТЕРАТУРА

- С. С. Вуюцкий, А. И. Шаповалова, А. П. Писаренко, Коллоидн. ж., 19, 274, 1957.
- В. Л. Вакула, Хэ Юнь-цзуй, В. Е. Гуль, С. С. Вуюцкий, Высокомолек. соед., 2, 636, 1960.
- Б. А. Долгоплоск, Е. И. Тинякова, В. Н. Рейх, Т. Г. Журавлева, Г. П. Белопольская, Каучук и резина, 1957, № 3, 11.
- Б. А. Долгоплоск, В. Н. Рейх, Е. И. Тинякова, А. Е. Калаус, З. А. Корющенко, Е. К. Сладкевич, Каучук и резина, 1957, № 6, 1.
- H. P. Brown, H. Duke, Rub. World, 130, 784, 1954.
- H. P. Brown, C. Gibbs, Industr. and Engng. Chem. 47, 1006, 1955.
- H. P. Brown, Rub. Chem. Techn., 30, 1347, 1957.
- Д. Б. Богуславский, Б. Е. Кузенок, Р. В. Узина, М. С. Достян, Каучук и резина, 1959, № 1, 13.
- Д. Б. Богуславский, М. С. Достян, Р. В. Узина, Каучук и резина, 1959, № 10, 27.
- С. С. Вуюцкий, В. Л. Вакула, Высокомолек. соед., 2, 57, 1960.

ADHESION OF POLYMERS. VII. ADHESION OF CARBOXYL-CONTAINING COPOLYMERS TO VARIOUS SUBSTRATES**S. S. Voyutskii, V. L. Vakula, N. I. Smelaya, I. A. Tutorskii****S u m m a r y**

The effect of the content of ionogenic carboxyls in butadienestyrene rubbers (at equal styrene contents) as well as of styrene at equal contents of the polar component (methacrylic acid) on their adhesion to a polar substrate (polyamide) has been investigated. It has been shown that increase of the methacrylic acid content in the copolymers leads to abrupt increase and then abrupt decrease of adhesion to the polyamide, maximum adhesion occurring at a content of 0.3—1.25%. Increase in the styrene content of carboxyl-containing rubbers causes a fall in their adhesion to the polyamide. In all cases elevation of the temperature of heat treatment of the joints strengthens the adhesion. The nature of the substrate on the adhesion of carboxyl-containing rubbers has also been studied. It has been shown that adhesion to polyethylene basically does not depend upon the content of the polar component or of styrene in the copolymers, nor upon the contact temperature. The results have been discussed in terms of the diffusion theory of adhesion.