

## АДГЕЗИЯ ПОЛИМЕРОВ

## VI. ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА БУТАДИЕНАКРИЛОНИТРИЛЬНЫХ СОПОЛИМЕРОВ РАЗЛИЧНОЙ ПОЛЯРНОСТИ НА ИХ АДГЕЗИЮ К ПОЛЯРНОМУ И НЕПОЛЯРНОМУ СУБСТРАТАМ

*В. Л. Вакула, Хэ Юнь-цзый, В. Е. Гуль, С. С. Воюцкий*

Установленная ранее [1] зависимость адгезии полимеров от молекулярного веса и полярности адгезивов была выявлена в опытах с техническими продуктами: полизобутиленами различного молекулярного веса и бутадиенакрилонитрильными каучуками с различным содержанием акрилонитрила. Таким образом, в этих опытах влияние на адгезию как молекулярного веса, так и полярности частично маскировалось их совместным проявлением. Можно было также полагать, что на адгезию полярных каучуков, являющихся полидисперсными продуктами, сильное влияние оказывает и распределение по молекулярным весам. В этой связи представляло значительный интерес выяснить влияние на адгезию: 1) молекулярного веса при постоянной полярности; 2) полярности при постоянном молекулярном весе. Кроме того, интересно было исследовать температурную зависимость адгезии для фракций полимеров с различным содержанием полярных групп.

Этими задачами и был обусловлен выбор объектов настоящего исследования. Для работы были взяты фракции технических бутадиенакрилонитрильных сополимеров: СКН-18, СКН-26 и СКН-40.

В качестве субстратов были использованы полярный полиамид (кароновая пленка перфоль ПК-4) и неполярный полизобутилен с молекулярным весом 118 000.

Фракционирование каучуков вели методом дробного осаждения [2, 3]. Осаджение производили при комнатной температуре из 4—5%-ного раствора в бензole. В качестве осадителя применяли метапол. Было раздelenо 250 г СКН-18 на 5 фракций, 250 г СКН-26 на 4 фракции и 200 г СКН-40 на 5 фракций. Молекулярный вес фракций определяли по методу свето рассеяния [4—6].

Результаты измерения молекулярного веса фракций и их процентное соотношение в полимере (принимая вес всех собранных фракций за 100%) представлены в табл. 1.

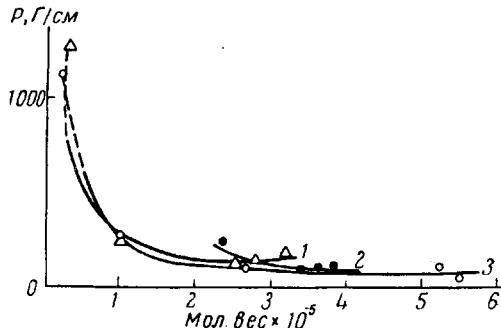
В каждой отдельной фракции было определено содержание акрилонитрила. Содержание акрилонитрила вычисляли по количеству азота, определенному при помощи известного метода Дюма [7]. Данные, представленные в табл. 1, показывают, что количество акрилонитрила в каждой фракции бутадиенакрилонитрильных сополимеров колеблется незначительно, оставаясь практически постоянным.

Для определения адгезионной способности фракций исследуемых полимеров изготавливали склейки по методу, описанному в [8]. Часть склейек, полученных при комнатной температуре, прогревали в термостате

под грузом при температурах 50, 100, 150, 175, 200° в течение 30 мин. Склейки после охлаждения до комнатной температуры (а непрогретые склейки через 30 мин. после их изготовления) расслаивали на динамометре ЦНИКЗ [9, 10] при постоянной скорости расслаивания, которая для всех испытаний составляла 0,3 см/сек. Количественно результаты испытания выражали в виде сопротивления расслаиванию склеек в Г/см.

Рис. 1. Зависимость адгезии фракций бутадиенакрилонитрильных каучуков от молекулярного веса к полиамиду при 20°:

1 — сополимер СКН-18; 2 — СКН-26;  
3 — СКН-40



Все приведенные в данной работе значения сопротивления расслаиванию являются средними величинами из 5—8 параллельных определений.

Во время испытания склеек вели наблюдение за характером их расслаивания, о котором можно было также судить по виду адгезиограмм, снятых при испытании каждого образца.

Таблица 1

Характеристика фракций бутадиенакрилонитрильных каучуков

Наименование полимеров	Фракция, №	Мол. вес	Количество фракций, вес. %	Содержание азота, %	Содержание акрилонитрила, %
СКН-18	1	334 000	5,1	5,1	19,3
	2	278 000	3,4	5,32	21,2
	3	250 000	44,9	5,23	19,8
	4	100 000	33,9	6,13	23,2
	5	25 800	12,7	—	—
СКН-26	1	408 000	4,9	8,21	31,0
	2	364 000	30,5	8,49	31,0
	3	340 000	50,0	8,63	32,6
	4	238 000	14,6	8,66	32,8
	5	—	—	—	—
СКН-40 <sup>1</sup>	1	550 000	31,3	11,15	42,2
	2	524 000	6,2	11,22	42,5
	3	378 000	22,3	11,15	42,2
	4	266 000	31,3	11,62	44,0
	5	100 000	8,9	10,8	41,0

<sup>1</sup> Помимо указанной 5-й фракции в опытах была использована 6-я фракция сополимера СКН-40, полученная в отдельном опыте и не входящая в баланс, приведенный в таблице. Молекулярный вес ее составлял  $\sim 20\ 000$ .

Полученные результаты приведены на рис. 1—5 и в табл. 2. На рисунках кривые, отвечающие адгезионному характеру разрыва, показаны сплошной линией, а соответствующие когезионному разрыву изображены прерывистой линией.

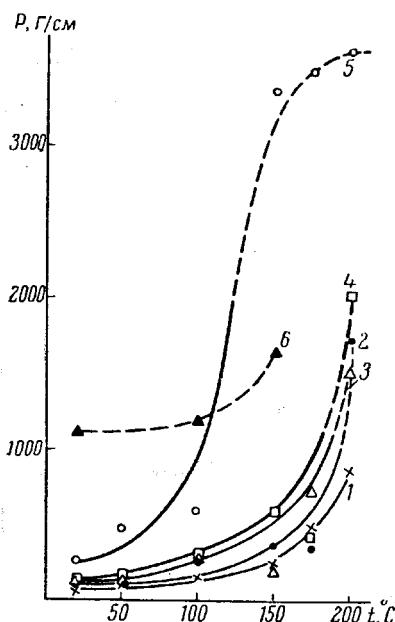


Рис. 2

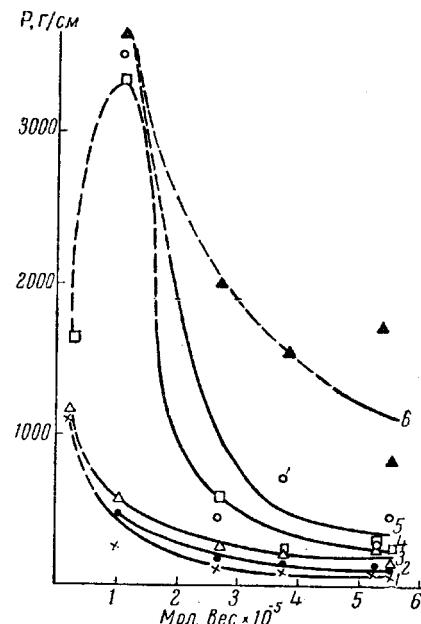


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость адгезии фракций бутадиенакрилонитрильного каучука СКН-40 к полиамиду от температуры контакта:

Цифры на кривых соответствуют номерам фракций

Рис. 3. Зависимость адгезии бутадиенакрилонитрильного сополимера СКН-40 к полиамиду от молекулярного веса при различных температурах контакта:

1 — 20°; 2 — 50°; 3 — 100°; 4 — 150°; 5 — 175°; 6 — 200°

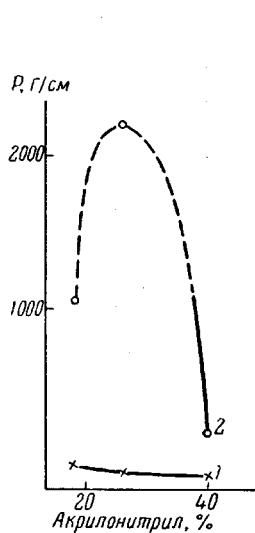


Рис. 4

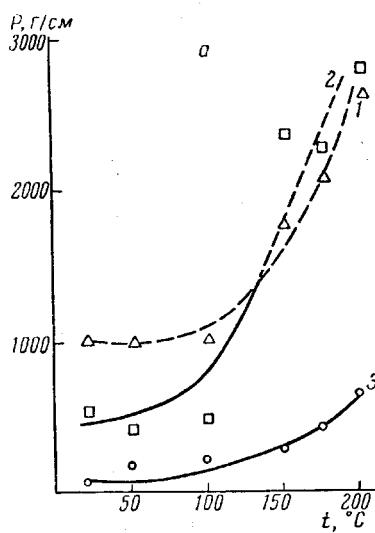


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость адгезии фракций бутадиенакрилонитрильных каучуков с молекулярным весом 320 000 к полиамиду от содержания полярных групп при различных температурах контакта:

1 — 20°; 2 — 150°

Рис. 5. Зависимость адгезии технических (нефракционированных) бутадиенакрилонитрильных каучуков к полиамиду: а — от температуры контакта; б — от содержания в них полярного компонента при различных температурах контакта:

а: 1 — каучук СКН-18; 2 — СКН-26; 3 — СКН-40; б — температура контакта: 1 — 20°; 2 — 150°

## I. Адгезия бутадиенакрилонитрильных каучуков к полярному субстрату (полиамиду)

**Влияние на адгезию молекулярного веса фракций бутадиенакрилонитрильных сополимеров.** Из данных рис. 1 видно, что при комнатной температуре контакта адгезия бутадиенакрилонитрильных каучуков к полиамиду в общем падает с увеличением молекулярного веса сополимера. У фракций бутадиенакрилонитрильных каучуков с молекулярным весом, большим 300 000—350 000, адгезия при этой температуре весьма небелика и практически одинакова.

Подобная же картина наблюдалась ранее для аутогезии полизобутиленов различного молекулярного веса [11], их адгезии к целлофану [1] и для аутогезии полизопренов [12]. Наблюдаемая закономерность легко объясняется с позиций диффузионной теории адгезии [1, 13, 14]. Очевидно, при малых значениях молекулярного веса, когда величина макромолекулы соизмерима с длиной сегмента, число свободных концов (т. е. конечных сегментов) относительно велико, а следовательно, и вероятность их диффузии в субстрат также велика. По чисто стерическим причинам вероятность диффузии в толщу полимера конечных сегментов макромолекулы больше, чем срединных сегментов. Поэтому в этих условиях адгезия будет определяться почти целиком диффузией свободных концов макромолекул. По мере увеличения молекулярного веса соотношение числа конечных и срединных сегментов резко изменяется в пользу последних, что приводит к уменьшению адгезии. Наконец, при определенном значении молекулярного веса число концов макромолекул будет настолько мало по сравнению с числом сегментов в макромолекуле, что участие первых в диффузии станет незаметным.

Следовательно, при больших значениях молекулярного веса адгезия будет определяться в основном диффузией срединных сегментов, а так как величина сегмента не зависит от длины макромолекулы, то и адгезия перестает зависеть от молекулярного веса полимера.

В пользу таких представлений говорит тот факт, что Бьючи, Кашин и Дебай [15] могли измерить скорости самодиффузии в полибутилакрилате только в случае образцов с молекулярным весом ниже 300 000. Кроме того, существенно, что Бьючи [16] также отмечает особую роль концов цепи в явлениях, связанных с течением и самодиффузией макромолекул в объеме полимера. Этот автор полагает, что концы цепи как бы «разрывают» структуру полимера.

Зависимость адгезии от молекулярного веса можно интерпретировать также, исходя из взглядов Бьючи, считающего, что коэффициент самодиффузии примерно обратно пропорционален коэффициенту вязкости [16]. Вследствие этого адгезия, отвечающая определенному времени контакта, должна уменьшаться с увеличением молекулярного веса, так как с возрастанием последнего увеличивается вязкость полимера.

В соответствии с развивающимися представлениями большое значение имеет также разветвленность цепных молекул полимеров. Возможно, что степень и характер разветвления могут изменяться при переходе от одной фракции к другой, что скажется на величине адгезии. Однако экспериментальные трудности не позволили выяснить в пределах данной работы этот вопрос. Повышение температуры контакта сильнейшим образом влияет на адгезию.

Это можно видеть, например, из рис. 2, на котором изображена зависимость адгезии от температуры прогрева склейок, полученных с применением полимера СКН-40. Этот случай особенно показателен, так как склейки СКН-40 — полиамид при расслаивании дают для большинства экспериментальных точек адгезионный характер разрушения. Как видно из рисунка, общая тенденция изменения адгезии при повышении температуры прогрева одинакова для всех фракций — адгезия увеличивается

с возрастанием температуры. Существенно, что фракции 1—4 дают склейки, показывающие когезионный разрыв только при температурах выше 180—200°. Это можно объяснить тем, что при этой температуре, примерно отвечающей температуре плавления полиамида [17], начинает происходить взаимная диффузия адгезива в субстрат и субстрата в адгезив, что приводит к резкому возрастанию адгезии и к когезионному характеру разрушения склейки. В отличие от этого склейки, полученные с применением 6-й фракции СКН-40, показывают когезионное расслаивание для всех температур прогрева, причем сопротивление расслаиванию в этом случае достаточно велико. Подобное явление можно объяснить только особо высокой адгезией 6-й фракции СКН-40, имеющей исключительно низкий молекулярный вес ( $\sim 20\,000$ ) и поэтому хорошо диффундирующей в субстрат.

На рис. 3 те же экспериментальные данные представлены в виде кривых, характеризующих зависимость адгезии от молекулярного веса для разных температур прогрева склейки. И здесь хорошо видно увеличение адгезии с температурой. Из сравнения этого рисунка с рис. 1 можно сделать заключение, что повышение температуры контакта увеличивает адгезию гораздо сильнее в случае низкомолекулярных фракций, чем в случае высокомолекулярных. Это можно объяснить тем, что энергия активации диффузии концов молекулярной цепи значительно ниже энергии активации диффузии срединных сегментов макромолекулы.

Характерна кривая, изображающая на рис. 3 изменение адгезии СКН-40 с увеличением его молекулярного веса и относящаяся к температуре 200°, т. е. к температуре, примерно равной температуре плавления полиамида. Эта кривая расположена на рисунке значительно выше остальных кривых и почти на всем своем протяжении отвечает когезионному характеру разрушения склейки.

Следует заметить, что для СКН-18 и СКН-26 переход адгезионного разрушения склейки в когезионный наблюдается при температурах, лежащих значительно ниже температуры плавления полиамида. При этом эти температуры тем ниже, чем ниже молекулярный вес фракции. Подобное явление с нашей точки зрения можно объяснить меньшей полярностью этих полимеров и, следовательно, меньшим межмолекулярным взаимодействием, что способствует тепловому движению и диффузии в субстрат.

В результате этого адгезионная прочность может превышать когезионную даже при сравнительно низких температурах контакта. Более подробно об этом будет сказано при рассмотрении влияния на адгезию полярности адгезива. Увеличение адгезии с возрастанием температуры контакта вполне понятно.

Во-первых, повышение температуры увеличивает вероятность активации сегментов — сегменты легче преодолевают энергетический барьер при перемещении в дырку, и скорость диффузии быстро возрастает. Во-вторых, по мере увеличения температуры в диффузию вовлекается постепенно все большее количество сегментов отдельной макромолекулы, пока, наконец, при температуре вязко-текущего состояния полимера не станет возможным перемещение молекулы в целом. Это, конечно, должно приводить к резкому возрастанию адгезии. В-третьих, как известно, размер сегмента уменьшается с температурой. Меньший сегмент будет, конечно, легче диффундировать в субстрат, способствуя таким образом адгезии. Наконец, в-четвертых, при повышении температуры контакта необходимо учитывать также изменения, происходящие в структуре субстрата. Субстрат размягчается, становится более рыхлым, размеры микропустот или дефектов строения возрастают, что, конечно, увеличивает скорость диффузии и глубину проникновения диффундирующих в него молекул адгезива. Кроме того, при температурах, лежащих выше температуры плавления кристаллического субстрата, становится возможной значительная диффузия сегментов макромолекул субстрата в адгезив.

Понятно, что, когда в вязко-текучем состоянии находятся оба компонента склейки (и адгезив и субстрат), при диффузии может происходить перемещение макромолекул в целом, что и наблюдалось, вероятно, для пары СКН-40 — полиамид при температуре контакта  $200^\circ$ . Подтверждение такого изменения характера диффузии можно видеть в резком подъеме температурных кривых адгезии в области перехода адгезионного типа расслаивания к когезионному, что очень хорошо заметно на рис. 2.

При повышении температуры контакта, в результате возрастания диффузии и, следовательно, увеличения адгезии, для склеек бутадиенакрилонитрильных сополимеров с полиамиидом раньше или позже всегда наблюдается переход от адгезионного характера расслаивания к когезионному. При этом такой переход достигается при тем более низких температурах, чем ниже молекулярный вес фракции. Так, например, для СКН-18 температура, начиная с которой расслаивание приобретает когезионный характер, составляет для первой фракции (наиболее высокомолекулярной)  $150^\circ$ , для второй и третьей фракции, мало отличающихся по молекулярному весу  $-100^\circ$ , для четвертой фракции  $-50^\circ$  и для пятой (наиболее низкомолекулярной) фракции  $-20^\circ$ . Такого рода зависимость можно было бы легко объяснить тем, что с уменьшением молекулярного веса фракций падает когезионная прочность полимера. Однако такой закономерности из результатов определений усмотреть было нельзя. Очевидно, сопротивление расслаиванию, зарегистрированное при когезионном разрушении склейки, мало характеризует истинную когезионную прочность полимера.

Далее, когезионная прочность склеек, изготовленных с применением определенной фракции, казалось, должна быть постоянной для всех температур контакта. Однако в наших опытах такого постоянства обнаружено не было.

Наблюдаемое немонотонное изменение когезионной прочности склеек, прогретых при различных температурах, очевидно, связано с процессами деструкции и структурирования,ющими протекать в бутадиенакрилонитрильных сополимерах различно при различных условиях.

Исследование изменения когезионной прочности бутадиенакрилонитрильных каучуков с изменением температуры контакта не входило в нашу задачу. Однако большую склонность к повышению когезионной прочности (структурированию) с повышением температуры, при которой производится склеивание, проявляли низкомолекулярные фракции. Понижение же когезионной прочности в области высоких температур (термическую деструкцию) проявлял сополимер со средним содержанием нитрила акриловой кислоты (СКН-26). Подобными изменениями когезионной прочности, вероятно, объясняется наличие максимума на кривой 4 рис. 3, представляющей изменение адгезии СКН-40 в зависимости от молекулярного веса при  $150^\circ$ .

**Влияние на адгезию полярности фракций бутадиенакрилонитрильных сополимеров.** Уже из рис. 1 можно видеть, что при комнатной температуре контакта адгезия различных по молекулярному весу фракций бутадиенакрилонитрильных сополимеров к полиамиду мало зависит от содержания в них полярных акрилонитрильных группировок.

На рис. 4 приведены данные, характеризующие адгезию бутадиенакрилонитрильных сополимеров к полиамиду при  $20$  и  $150^\circ$  в зависимости от содержания в них полярных акрилонитрильных группировок. С целью исключения влияния молекулярного веса, весьма сильно сказывающегося на адгезии, для полимеров различной полярности была выбрана условная фракция с молекулярным весом  $320\,000$  (в этой области значений молекулярного веса, как можно видеть из рис. 1, его изменение мало влияет на величины измеряемой адгезии). Значения адгезии сополимеров к полиамиду были взяты по кривым, характеризующим зависимость адгезии различных реакций от молекулярного веса при температуре контакта  $20$  и  $150^\circ$ .

Из рис. 4, так же как и из рис. 1, следует, что при комнатной температуре контакта адгезия сополимеров к полярному субстрату весьма мало зависит от количества содержащихся в них полярных групп. Однако при температуре контакта 150° положение иное — адгезия в этом случае сильно зависит от полярности. Минимальную адгезию при этом проявляет СКН-40. Склейки, полученные с применением СКН-18 и СКН-26, показывают когезионный характер разрушения и достаточно высокое сопротивление расслаиванию, что свидетельствует об их гораздо более высокой адгезии к полиамиду.

Полученные нами данные позволили заключить, что повышение температуры контакта в общем увеличивает адгезию в тем большей степени, чем меньше полярность полимера. Это подтверждается, например, тем, что переход адгезионного расслаивания в когезионное наблюдался при тем больших температурах, чем выше полярность полимера. Для СКН-18 при температуре контакта, равной 100°, склейки, полученные лишь с применением одной фракции, давали при испытании смешанный характер расслаивания, а склейки, полученные с использованием четырех остальных фракций, — когезионный; для СКН-26 когезионное разрушение склеек, полученных с применением всех фракций, достигалось только после прогрева при 150°; а для СКН-40 даже после прогрева при 200° склейки, полученные с применением одной из фракций, все еще показывали адгезионное разрушение.

Причину пониженной адгезии бутадиенакрилонитрильных каучуков высокой полярности можно искать либо в плохой совместимости таких каучуков с полиамидом, либо в том, что диффузия этого полимера в субстрат затруднена из-за жесткости его молекул и действия между ними значительных межмолекулярных сил. В первом случае пониженная адгезия объяснялась бы термодинамической причиной, во втором — чисто кинетическим эффектом. Для проверки того, какое из этих предположений более правильно, было определено набухание пластинок из всех трех использованных для работы бутадиенакрилонитрильных сополимеров в мономере полиамида — капролактаме. Поскольку капролактам плавится при 69—71° [17], опыты по набуханию были поставлены при температуре 80°. Так как обычные бутадиенакрилонитрильные сополимеры в этих условиях растворяются в капролактаме, сополимеры перед набуханием были подвергнуты вулканизации до одной и той же степени поперечного сшивания макромолекул. Опыт показал, что за 26 час. пребывания в капролактаме при 80° вулканизованные сополимеры показали следующее набухание (в вес. %): СКН-18—325; СКН-26—465; СКН-40—480.

Принимая, что бутадиенакрилонитрильный сополимер, максимально набухший в капролактаме, по своей полярности должен быть ближе всего к полиамиду, из полученных данных можно сделать вывод о наилучшей совместимости полиамида с СКН-40. Правильность такого заключения подтверждает и сравнение значений удельной когезионной энергии примененных в работе полимеров [18]: СКН-18—9,30; СКН-26—9,50; СКН-40—9,83; полиамид — 15,05 (кал/см<sup>3</sup>)<sup>½</sup>.

Как можно видеть, к полиамиду по удельной когезионной энергии ближе всего СКН-40, что, согласно современным представлениям, при всех прочих равных условиях должно обуславливать наилучшую совместимость именно этой паре полимеров.

Таким образом, максимальное увеличение адгезии к полиамиду с повышением температуры контакта, наблюдающееся в случае слабополярных бутадиенакрилонитрильных сополимеров, должно быть объяснено с чисто кинетической точки зрения. Очевидно, в случае слабополярных адгезивов СКН-18 и СКН-26 увеличение гибкости молекулярных цепей и разрушение межмолекулярных связей происходит с повышением температуры более быстро, чем в случае более полярного адгезива СКН-40.

То, что малополярные бутадиенакрилонитрильные сополимеры показывают большую адгезию к полиамиду, чем высокополярные, может служить хорошим доказательством правильности диффузационной теории адгезии. С точки зрения адсорбционной теории такого рода явление совершенно необъяснимо — с уменьшением разности в полярности адгезива и субстрата адгезионная прочность по этой теории может только возрастать.

**Адгезия к полиамиду нефракционированных бутадиенакрилонитрильных сополимеров.** Представляло интерес сравнить адгезию к полиамиду отдельных фракций различных бутадиенакрилонитрильных сополимеров и нефракционированных технических продуктов. Для этого были изготовлены по описанному выше методу и испытаны на расслаивание склейки, полученные с применением нефракционированных сополимеров. Склейки прогревались перед испытанием при различных температурах таким же образом, как и склейки, изготовленные с использованием фракций. Результаты испытаний приведены на рис. 5, а и б, показывающих изменение величины адгезии к полиамиду нефракционированных сополимеров в зависимости от температуры контакта и полярности адгезива. Как можно видеть, и в этом случае адгезия падает с содержанием полярных групп в полимере. Аналогичное влияние количества полярных групп в сополимере на адгезию к полярному субстрату (целлофану) было установлено для бутадиенакрилонитрильных сополимеров и ранее [1].

Сравнивая полученные нами данные для отдельных фракций бутадиенакрилонитрильных сополимеров с данными для нефракционированных каучуков, можно видеть, что, в то время как в первом случае адгезия зависит от полярности адгезива весьма слабо, во втором случае наблюдается как будто бы очень резкое падение прочности связи с увеличением в сополимере содержания акрилонитрила. Однако это противоречие только кажущееся и легко объясняется, если учесть содержание фракций различной дисперсности в технических каучуках. Данные табл. 1 показывают, что нефракционированные бутадиенакрилонитрильные сополимеры резко различаются по количеству содержащихся в них высоко- и низкомолекулярных фракций. Так, количество фракций с молекулярным весом, меньшим 250 000, составляет для СКН-18—91,5 %, для СКН-26—14,6 % и для СКН-40—8,9 %. Таким образом, причиной сильного снижения адгезии в приведенном ряду сополимеров является не увеличение их полярности, а уменьшение содержания низкомолекулярных фракций, которые, как мы видели, весьма сильно влияют на адгезию полимера.

При повышенной температуре контакта адгезия, как это можно видеть при сравнении кривых 2 и 2 рис. 4 и 5, б, уменьшается с увеличением полярности полимера как в случае фракции с молекулярным весом 320 000, так и в случае нефракционированного полидисперсного продукта. Наличие максимума на обеих кривых, отвечающего сополимеру с 26 % акрилонитрильной группировкой, не противоречит сказанному, так как при температуре 150° для СКН-18 и СКН-26 сопротивление расслаиванию склейки определяется когезионной прочностью адгезива, которая, конечно, будет больше для сополимера с более высоким содержанием полярного компонента.

Однаковый вид кривых 2 и 2 рис. 4 и 5, б, очевидно, объясняется тем, что при высоких температурах контакта способность к диффузии молекулярных цепей или их сегментов сравнительно мало зависит от молекулярного веса, а определяется в основном величиной межмолекулярного взаимодействия по полярным группам.

## II. Адгезия бутадиенакрилонитрильных каучуков к неполярному субстрату (полиизобутилену)

Предварительные опыты показали, что адгезия бутадиенакрилонитрильных сополимеров к неполярному субстрату — полиизобутилену, мало за-

висит от молекулярного веса каучуков. Поэтому для опытов были взяты только первая и последняя фракции каучуков, т. е. с максимальным и минимальным для данного сополимера молекулярным весом.

Как видно из данных табл. 2, адгезия полярных каучуков к неполярному субстрату весьма невелика и практически не зависит от изменения полярности адгезива, его молекулярного веса и температуры контакта. (Все полученные данные относились к адгезионному расслаиванию.)

Таблица 2

**Адгезия фракций бутадиенакрилонитрильных каучуков к полизобутилену при различных температурах контакта ( $\Gamma/\text{см}$ )**

Наименование полимеров	Фракция	Температура контакта, °С					
		20	50	100	150	175	200
СКН-18	1	80	100	70	60	50	60
	5	35	50	35	50	50	80
СКН-26	1	65	80	130	140	120	110
	4	75	75	100	85	60	60
СКН-40	1	65	50	70	90	80	50
	5	70	50	40	50	40	90

Подобное явление можно объяснить несовместимостью полярных бутадиенакрилонитрильных каучуков с неполярным полизобутиленом, что приводит к невозможности диффузии молекул адгезива в субстрат. Резкая разница в полярности адгезива и субстрата в нашем случае приводит к тому, что даже такой сильнейший фактор ускорения диффузии макромолекул, как температура, оказывается не в состоянии повысить адгезию.

### Выводы

1. Исследована адгезия фракций бутадиенакрилонитрильных сополимеров различной полярности к полiamиду при комнатной и повышенных температурах контакта.

2. Показано, что адгезия каждого из исследованных сополимеров падает с увеличением молекулярного веса фракций до определенного предела (300—350 тыс.), выше которого ее величина практически остается неизменной.

3. С повышением температуры контакта адгезия всех исследованных фракций возрастает, достигая почти в каждом отдельном случае когезионной прочности соответствующей фракции полимера, причем температура достижения этого предела тем ниже, чем меньше величина молекулярного веса.

4. Показано, что адгезия бутадиенакрилонитрильных сополимеров к полiamиду при комнатной температуре контакта мало зависит от полярности адгезива. С увеличением температуры контакта зависимость адгезии от полярности сополимеров проявляется более сильно, причем адгезия тем выше, чем меньше в адгезиве содержится полярных групп. Причина меньшей адгезии более полярных бутадиенакрилонитрильных сополимеров к сильно полярному полiamиду объясняется, очевидно, чисто кинетическим фактором — меньшей гибкостью макромолекул таких полимеров и большим числом межмолекулярных связей, что затрудняет диффузию.

5. Установлено, что адгезия технических нефракционированных бутадиенакрилонитрильных каучуков к полiamиду при комнатной температуре контакта определяется главным образом не количеством полярных групп, а соотношением количества высокомолекулярных фракций в каждом из сополимеров. При повышенных температурах контакта ад-

тезия нефракционированных каучуков в сильной степени зависит от их полярности.

6. Показано, что адгезия фракций бутадиенакрилонитрильных сополимеров к неполярному субстрату (полиизобутилену) весьма невелика и не зависит от полярности и молекулярного веса фракций, а также от температуры прогрева. Малая адгезия в этом случае определяется несовместимостью полярного адгезива с неполярным субстратом.

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

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

Поступила в редакцию  
30 XII 1959

#### ЛИТЕРАТУРА

- С. С. В о ю ц к и й, А. И. Ш а п о в а л о в а, А. П. П и с а р е н к о, Коллоидн. ж., **19**, 274, 1957.
- И. И. Ж у к о в, И. Я. П о д д у б н и й, А. В. Л е б е д е в, Исследования в области высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, 1949, стр. 238.
- И. И. Ж у к о в, И. Я. П о д д у б н и й, А. В. Л е б е д е в, Коллоидн. ж., **11**, 151, 1949.
- Б. А. Д о г а д к и н, И. Г. С о б о л е в а, М. И. А р х а н г е л с к а я, Коллоидн. ж., **11**, 143, 1949.
- Б. А. Д о г а д к и н, И. Г. С о б о л е в а, Химия и физика высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, 1952, стр. 108.
- В. Е. Г у л л, Г. С. К л и т е н и к, Коллоидн. ж., **16**, 3, 1954.
- А. Ф р и д р и х, Практика количественного органического микроанализа, Госхимиздат, 1939 г.
- С. С. В о ю ц к и й, В. Л. В а к у л а, Высокомолек. соед., **2**, 51, 1960.
- С. С. В о ю ц к и й, В. М. З а м а з и й, Коллоидн. ж., **15**, 407, 1953.
- А. И. Ш а п о в а л о в а, С. С. В о ю ц к и й, А. П. П и с а р е н к о, Коллоидн. ж., **18**, 485, 1956.
- С. С. В о ю ц к и й, Б. В. Ш т а р х, Коллоидн. ж., **16**, 3, 1954.
- W. G. F o r g e s, L. A. M c L e o d, IRI Transactions, **34/5**, 154, 1958.
- С. С. В о ю ц к и й, Высокомолек. соед., **1**, 230, 1959.
- С. С. В о ю ц к и й, В. Л. В а к у л а, Успехи химии, **28**, 701, 1959.
- F. B u e c h e, W. M. C a s h i n, P. D e b y e, J. Chem. Phys., **20**, 1956, 1952.
- F. B u e c h e, J. Chem. Phys., **20**, 1959, 1952.
- Э. Н. Б а р г, Технология синтетических пластических масс, Госхимиздат, 1954.
- А. Г. Ш в а р ц, Коллоидн. ж., **18**, 755, 1956.

#### ADHESION OF HIGH POLYMERS. VI. THE EFFECT OF THE MOLECULAR WEIGHT OF BUTADIENEACRYLONITRILE COPOLYMERS OF VARIOUS POLARITIES ON THEIR ADHESION TO POLAR AND NON-POLAR SUBSTRATES

*V. L. Vakula, He Jun-csui, V. E. Gul, S. S. Voyutskii*

#### Summary

The effect of the molecular weight of butadieneacrylonitrile copolymers of various polarities on their adhesion to a polar (polyamide) and non-polar (polyisobutylene) substrate at room and elevated contact temperatures has been investigated. The adhesion of each of the copolymers investigated has been shown to fall with increase in molecular weight up to a certain limit (300 000—350 000), above which its value remains practically constant. Increase in the contact temperature raises the adhesion of all fractions. The adhesion of butadieneacrylonitrile copolymers of constant molecular weight at room contact temperatures is little dependent upon the polarity of the adhesives. Heating of the bond increases its strength in different degrees, depending upon the polarity of the copolymers. The adhesion of unfractionated rubbers to polyamide at room contact temperature is determined by the polydispersity of the product, whereas at elevated temperatures the acrylonitrile content of the polymer is the decisive factor.

The adhesion of butadieneacrylonitrile copolymers to a non-polar substrate has been shown to be independent of their polarity, molecular weight and temperature of contact. The results of the investigation have been interpreted in terms of the diffusion theory of adhesion.