

АДГЕЗИЯ ПОЛИМЕРОВ

VIII. АДГЕЗИЯ К ПОЛИАМИДУ ПРИВИТЫХ И МОДИФИЦИРОВАННЫХ
ПОЛИМЕРОВ, ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ КАРБОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ
БУТАДИЕНСТИРОЛЬНЫХ КАУЧУКОВ И ϵ -КАПРОЛАКТАМА И ЕГО
ПРОИЗВОДНЫХ

*В. Л. Вакула, И. А. Туторский, Н. И. Смеляя,
З. Смелый, С. С. Волоцкий*

Догадкин с сотрудниками [1] предложили использовать для повышения прочности связи между натуральным и бутадиенстирольными каучуками клей на основе полученного ими промежуточного полимера этих каучуков. Согласно их представлениям, основанным на диффузионной теории адгезии, прочная связь в этом случае создается за счет диффузии цепей натурального каучука привитого полимера в натуральный каучук, а цепей бутадиенстирольного каучука привитого полимера — в бутадиенстирольный каучук.

Точно так же полученные Каргиным, Усмановым и Айходжаевым [2] привитые сополимеры стирола и вискозы показали повышенную адгезию к резине.

Следовательно, одним из средств повышения прочности связи между двумя полимерами может быть применение в качестве адгезивов привитых полимеров, полученных на их основе.

В частности, можно было предположить, что применение привитых и модифицированных полимеров на основе карбоксилсодержащих бутадиенстирольных каучуков (КБСК) и ϵ -капролактама и его производных позволит значительно увеличить адгезию между КБСК и полиамидом, что имеет большое практическое значение в связи со все возрастающим применением капронового волокна в виде корда при получении автомобильных шин.

Целью данной работы и явилось исследование адгезионной способности указанных выше привитых и модифицированных полимеров, синтез и свойства которых описаны в работе [3].

Их строение определялось методом инфракрасной спектроскопии и химическим анализом на содержание азота и COOH групп.

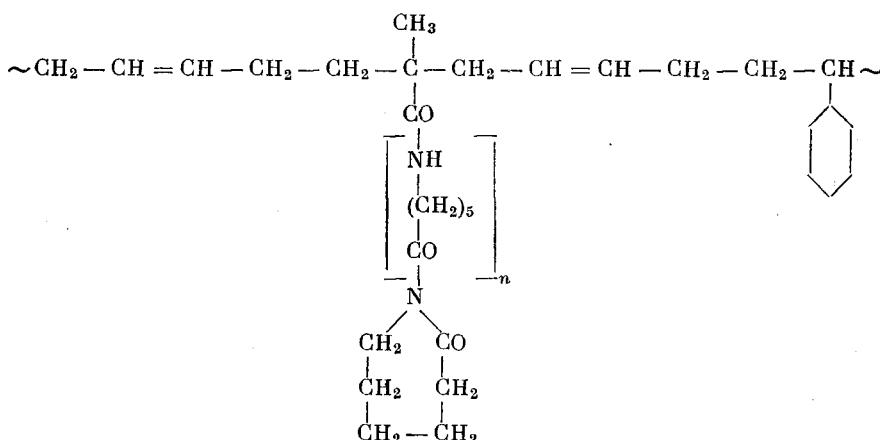
Склейки испытывавшихся полимеров с полиамидом приготавляли по описанной ранее методике [4]. При этом, поскольку некоторые полимеры не очищались и содержали большое количество (до 20—30 вес.%) примесей (низкомолекулярные продукты реакции, непрореагировавший капролактам и т. п.), имеющих, как было показано в предварительных опытах, большое влияние на адгезионную способность этих полимеров к полиамиду, пленки адгезива предварительно экстрагировали метанолом до полного удаления примесей и затем, для придания им гомогенности, смачивали бензолом. После высушивания пленки адгезива соединяли с пленкой полиамида прикаткой резиновым роликом и испытывали их на расслаивание на динамометре ЦНИИКЗ. Часть склеек перед испытанием прогревали в течение 30 мин. в термостате при 100° и затем охлаждали до комнатной температуры. В некоторых случаях термообработку проводили также при 150°. Каждое отдельное испытание проводили

всегда на достаточно большом числе параллельных образцов (не менее шести).

Результаты определений сопротивления расслаиванию образцов приведены в табл. 1—3. Характер расслаивания склеек в таблицах обозначен буквами: А — для адгезионного, К — для когезионного и С — для смешанного разрушения склейки.

1. Адгезия привитых и модифицированных полимеров, полученных на основе КБСК с одинаковым содержанием стирола и различным количеством метакриловой кислоты (МАК). а) Влияние длины привитой цепи полимида. Полимеры, взятые для данной серии опытов, отличались друг от друга различной длиной привитых по месту карбоксильных групп полиамидных цепей и частотой их чередования по длине макромолекулы.

Строение их молекул в общем виде может быть представлено следующим образом:



Как видно из табл. 1, прививка в КБСК цепей полиамида различной длины по разному сказывается на величине адгезии привитых полимеров к полиамиду при 20°. При условии замещения по всем карбоксильным группам прививка к КБСК длинных цепей полиамида, состоящих примерно из 12 звеньев капролактама (полимер С-13), понижает адгезию к полиамиду. Это видно из того, что когезионный характер разрушения склейки, наблюдающийся при 20° для исходного КБСК, меняется на смешанный для привитого полимера. Наличие в макромолекуле привитого полимера (образцы С-12, С-19) более частых и более коротких цепей полиамида (5 и 3 капролактамовых звена) почти не сказывается на величине адгезии.

Наблюдаемую картину можно объяснить следующим образом. Введение в макромолекулу полимера более полярных, чем карбоксильные группы, групшивиков еще больше увеличивает внутри- и межмолекулярное взаимодействие, делая макромолекулу более жесткой и менее способной к диффузии. Существенное значение при этом, очевидно, имеет длина присоединяющихся цепей прививаемого полимера и частота их чередования в макромолекуле. Более короткие цепи, по-видимому, более благоприятны в этом отношении, чем более длинные.

Последнее вполне понятно, так как с уменьшением длины цепей, при одном и том же количестве связанного полиамида, увеличивается число боковых ответвлений и, следовательно, возрастает число отдельных концов молекулы, способных особенно легко диффундировать в полиамид. При этом, конечно, следует думать, что минимальная длина боковой цепи в 3 звена капролактама уже достаточна велика для того,

Таблица 1

Адгезия к пленке полиамида привитых и модифицированных полимеров, полученных на основе КБСК с одинаковым количеством стирола (30%) и различным содержанием МАК

Шифр образца	Привитые полимеры						Исходные КБСК					
	содержание связанного капролактама, %	число звеньев мономера в боковой цепи	содержание связанного эфира ϵ -аминоакпроновой кислоты, %	Температура контакта			содержание МАК, %	Температура контакта				
				20°	100°	характер разрушения		20°	100°	характер разрушения		
C-13	5,4	12	—	C	A-332 K-1460	K	2320	0,3	K	1010	K	1040
C-12	3,7	5	—	K	1032	K	1250	0,5	K	1105	K	1090
C-19	5,7	3	—	C	A-235 K-2110	C	A-401 K-4300	1,25	C	A-280 K-2030	C	A-210 K-1145
C-25	—	1	2,34	A	129	C	A-400 K-3750	1,25	C	A-280 K-2030	C	A-210 K-1145
C-26	—	1	1,89	A	100	A	200	2,0	A	109	A	220
C-27	—	1	4,37	A	142	C	A-460 K-4400	3,0	A	111	A	204

Таблица 2

Адгезия к пленке полиамида привитых полимеров, полученных на основе КБСК с различным количеством стирола и одинаковым содержанием МАК (1,25%)

Шифр образца	Привитые полимеры						Исходные КБСК						
	содержание связанного капролактама, %	относительная вязкость 1% раствора полимера	Температура контакта			содержание стирола, %	температура контакта			характер разрушения			
			20°	100°	150°		20°	150°	характер разрушения				
C-17	5,5	2,175	A	550	A	1000	A	1450	0	K	1180	K	932
C-18	4,2	2,175	A	590	A	920	A	1504	10	K	3300	K	2408
C-19	5,7	2,885	A	235	A	450	A	880	30	C	C-280 K-2030	G	A-210 K-1145
C-16	1,44	2,5	A	194	A	788	C	A-1030 K-4300	50	A	118	A	236

чтобы играть роль цепочки, способной самостоятельно диффундировать в субстрат.

Если бы значения адгезии определялись только взаимодействием по полярным группам на поверхности раздела адгезив — субстрат, то следовало бы ожидать, что они были бы одинаковыми для всех рассмотренных выше привитых полимеров, поскольку они содержат практически одинаковое количество активных полярных групп.

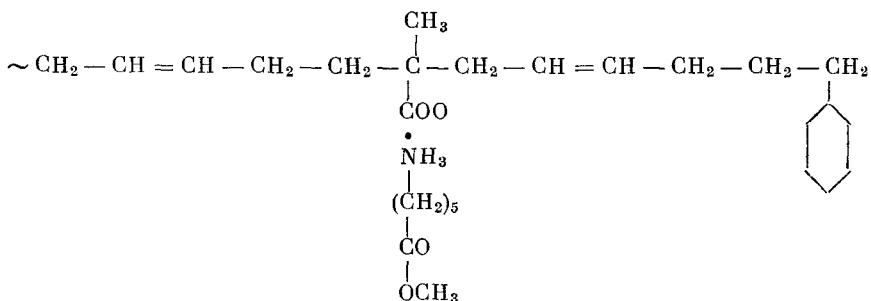
Повышение температуры, как правило, увеличивает адгезию, поскольку температура обуславливает возрастание интенсивности микроброуновского движения.

Испытание термообработанных склеек дает возможность выявить ценное свойство исследуемых привитых полимеров — более высокую по сравнению с исходными КБСК когезионную прочность этих полимеров. Повышенная когезионная прочность привитых полимеров вполне понятна, так как когезионная энергия вводимых в результате прививки полиамида группы — CONH — почти в 2 раза больше, чем когезионная энергия карбоксильных групп, присутствующих в исходных КБСК [5]. Это создает условия для более плотной упаковки молекулярных цепей, сообщая привитым полимерам большую когезионную прочность. Кроме того, наличие сильно полярных групп — CONH — создает возможность образования водородных связей, приводящего к увеличению межмолекулярного взаимодействия цепей полимера, а отсюда и к повышению когезионной прочности исследуемых полимеров.

Очевидно, для того чтобы это свойство привитых полимеров было достаточно хорошо выявлено, необходимо, чтобы они содержали определенное количество связанного мономера. Это хорошо подтверждается результатами испытания склеек полимера С-12, содержащего меньшее количество привитого полиамида.

б) Влияние модификации КБСК метиловым эфиром ϵ -аминокапроновой кислоты. Для этой серии опытов были взяты модифицированные полимеры, содержащие вместо водорода карбоксильной группы остаток метилового эфира ϵ -аминокапроновой кислоты. Один из них (полимер С-26) содержал, кроме того, незамещенные карбоксильные группы.

Строение этих полимеров выражается следующей формулой:



Как видно из табл. 1, введение в макромолекулу КБСК остатка эфира ϵ -аминокапроновой кислоты при малом содержании МАК в исходном каучуке дает полимеры, обладающие более низкой адгезией к полиамиду; введение больших количеств эфира ϵ -аминокапроновой кислоты практически не изменяет адгезию. При повышении температуры адгезия, как правило, увеличивается. Когезионная прочность этих полимеров, как и предыдущих, также выше когезионной прочности исходных полимеров. Сравнение адгезии этих полимеров между собой при температуре контакта 20° не выявляет преимущества какого-либо из них, но термообработка склеек при 100° показывает, что минимальной адгезией к полиамиду

обладает полимер, содержащий в своем составе свободные незамещенные карбоксильные группы. Это связано скорее всего с большей возможностью образования в нем водородных связей по карбоксильным группам, что снижает гибкость макромолекул и ухудшает их диффузию в субстрат.

2. Адгезия привитых полимеров, полученных на основе КБСК с одинаковым содержанием МАК, но различным количеством стирола. Как видно из табл. 2, введение в КБСК с содержанием до 30% стирола полиамидных цепей снижает адгезию этих каучуков при комнатной температуре к полиамиду. Такое снижение минимально для склеек, полученных с применением полимеров с малым содержанием стирола или без него. Очевидно, это связано с достаточной подвижностью цепей этих полимеров и возможностью осуществления диффузии. При наличии в макромолекуле 30% и больше стирола жесткость полимера резко повышается, что приводит к сильному понижению адгезии. Повышение температуры контакта, как это видно из табл. 2, увеличивает адгезию привитых полимеров, причем характер расслаивания, за исключением склеек полимера с 50% стирола, прогретых при 150°, остается адгезионным. При этом значения адгезионной прочности привитого полимера, не содержащего стирола, настолько высоки, что превышают когезионную прочность исходного полимера. Таким образом, можно констатировать, что введение высокополярных группировок и в этом случае сильно повышает когезионную прочность привитых полимеров.

При анализе полученных данных можно отметить также следующую особенность. Известно [6], что совместимость двух полимеров в основном определяется их полярностью и должна быть тем лучше, чем ближе соприкасающиеся каучуки по полярности. Введение в макромолекулу сильно полярных группировок — CO — NH — приближает полученные привитые полимеры по полярности к полиамиду и, следовательно, это должно было бы улучшать их совместимость и адгезию, поскольку последняя находится в непосредственной зависимости от совместимости [7, 8]. На самом же деле подобной закономерности нельзя обнаружить ни для одного из исследованных полимеров.

Отсюда можно заключить, что в данном случае адгезия определяется в основном кинетическим эффектом: при увеличении содержания полярных групп в полимере увеличивается жесткость молекулярных цепей и, следовательно, понижается их способность к тепловому движению. Такую точку зрения подтверждает и быстрый рост адгезии с повышением температуры прогрева склеек. Таким образом, для того чтобы близкие по полярности полимеры хорошо совмещались друг с другом, необходимо, чтобы они находились в условиях, обеспечивающих достаточную подвижность макромолекул. Конечно, это условие может быть выполнено только для полимеров, находящихся в высокоэластическом или вязкотекучем состояниях.

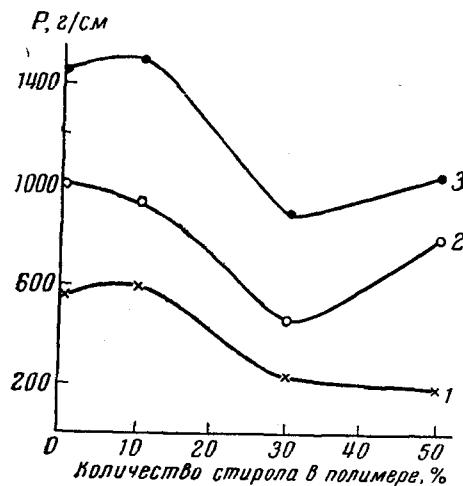
Влияние на адгезию привитых полимеров содержания в них стирола очень наглядно показано на рис. 1. Как видно из этого рисунка, с увеличением содержания стирола в привитом полимере его адгезия к полиамиду падает. Интересно, что эта зависимость сохраняется и при повышенных температурах контакта. Наблюдаемая картина хорошо согласуется с результатами предыдущих работ [4, 9], в которых выяснилось влияние количества фенильных групп в неполярных бутадиенстирольных каучуках и в слабополярных КБСК на адгезию к полиамиду.

Исключение из этой закономерности в проделанной серии опытов представляет полимер с 50% стирола, значения адгезии которого к полиамиду после термообработки при 100 и 150° выше, чем для полимеров с более низким содержанием стирола. Причина этого, вероятнее всего, заключается в том, что привитый полимер с 50% стирола содержит значительно меньше связанныго капролактама, чем любой из полимеров с иным содержанием стирола (см. табл. 2). Это обуславливает меньшее

взаимодействие между молекулами полимера и таким образом способствует резкому ускорению диффузии с повышением температуры.

3. Адгезия привитых и модифицированных полимеров, содержащих боковые цепи различного строения. Нами были также поставлены опыты по сравнению адгезии КБСК, имеющих боковые цепи различного строения: 1) полиамидные, 2) состоящие из одной молекулы метилового эфира ϵ -аминокапроновой кислоты и 3) представляющие мономер ϵ -капролактама.

Как видно из данных табл. 3, замещение карбоксильной группы в КБСК полиамидной цепью или остатком эфира ϵ -аминокапроновой ки-



Зависимость адгезии привитых полимеров от содержания в них стирола
1 — температура контакта 20°; 2 — 100°; 3 — 150°

слоты приводят к получению полимеров, обладающих при комнатной температуре контакта пониженной по сравнению с исходными КБСК адгезией к полиамиду. Это следует объяснить увеличением полярности полимера и, следовательно, возрастанием межмолекулярных взаимодействий, затрудняющих диффузию. Увеличение адгезии привитых полимеров с повышением температуры контакта находится в зависимости от длины боковой цепи, вводимой в макромолекулу каучука. Так, определение адгезии склеек этих полимеров с полиамидом после их прогрева при 100° показало, что полимеры, модифицированные эфиром ϵ -аминокапроновой кислоты (С-24 и С-25), обладают большей адгезией, чем полимеры с привитым к ним полиамидом (С-17) и

Таблица 3

Адгезия к пленке полиамида привитых и модифицированных полимеров, содержащих боковые цепи различного строения
(Содержание МАК в исходных КБСК=1,25%)

Боковые цепи	Шифр образца	Содержание стирола, %	Температура контакта				Содержание связанного мономера, %
			20°	100°	хар- тер разру- шения	P, Г/см	
Полиамид	C-17	0	A	550	A	1000	5,5
	C-19	30	A	235	A	450	5,7
Эфир ϵ -аминокапроновой кислоты	C-24	0	A	600	C	A-950 K-2800	2,11
	C-25	30	A	129	C	A-400 K-3750	2,34
ϵ -Капролактам	C-33	0	K	1095	K	785 (отрыв тка- ни)	2,41
	C-34	30	A	54	C	A-417 K-1230	3,5
Исходные КБСК	СКД-1	0	K	1180	K	932	
	СКС-30-1	30	C	A-280 K-2030	C	A-210 K-1145	

С-19). Повышенная адгезия полимеров, обладающих сравнительно короткими боковыми цепями, связана, очевидно, со значительно большим количеством последних в полимере и, следовательно, с большим количеством концов молекул, особенно способных к диффузии.

Введение в макромолекулу карбоксилсодержащего каучука, не содержащего стирола, остатков ϵ -капролактама не изменяет его адгезионной способности к полиамиду, очевидно, по той причине, что молекулярные цепи этого каучука обладают достаточной подвижностью, которая заметно не снижается от введения в них редких боковых групп капролактама. При введении капролактама в КБСК с тем же количеством МАК, но с 30% стирола, адгезия резко падает, так как присутствие фенильных групп создает дополнительные макромолекулы модифицированного полимера или его сегментов.

4. Прочность связи между резиной и тканью, пропитанной раствором привитого полимера. Интересно было оценить полученные привитые полимеры по их влиянию на прочность связи резино-тканевых систем. Для этой цели были поставлены опыты по расслаиванию вулканизованных образцов, состоящих из резины и пропитанной раствором привитого полимера капроновой ткани. Параллельно проводили опыты с образцами, полученными при использовании необработанной ткани¹. Эти опыты показали, что прочность связи между резиной на основе СКС-ЗОА и тканью увеличивается с 0,5 кГ/см для образцов с непропитанной тканью до 0,95 кГ/см для образцов, полученных с тканью, пропитанной раствором привитого полимера КБСК и полиамида. Определение прочности связи между резиной на основе СКБ и капроновой тканью, пропитанной раствором карбоксилсодержащего бутадиенового полимера, модифицированного мономером ϵ -капролактама (полимер С-33), показали, что применение пропитки увеличивает прочность связи с 0,4 кГ/см до 0,8 кГ/см.

Таким образом, результаты этих опытов позволяют сделать вывод о том, что в целом полученные привитые и модифицированные полимеры могут быть использованы для повышения прочности связи между бутадиенстирольными каучуками и тканями из полиамидных волокон.

Выходы

1. Исследована адгезия к пленке полиамида привитых и модифицированных полимеров, полученных на основе карбоксилсодержащих бутадиенстирольных каучуков (КБСК) и ϵ -капролактама и его производных. Показано, что такая прививка и модификация КБСК приводит к небольшому понижению их адгезионных свойств при обычной температуре, очевидно, вследствие увеличения полярности и возрастания жесткости полимера. Однако повышение температуры контакта резко увеличивает адгезию, причем это увеличение в отдельных случаях настолько велико, что значения адгезионной прочности значительно перекрывают значения когезионной прочности исходных КБСК.

2. Показано влияние некоторых структурных особенностей исследованных привитых полимеров на их адгезию.

3. Пропитка раствором полученных привитых полимеров полиамидной ткани показала, что прочность связи резины с обработанной таким образом тканью увеличивается примерно в 2 раза по сравнению с прочностью связи резины с необработанной тканью. Это позволяет рекомендовать пропитку ткани из полиамидных волокон раствором привитых полимеров КБСК и ϵ -капролактама или его производных для повышения прочности связи между элементами многослойных резино-тканевых изделий.

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

Поступила в редакцию
21 IX 1960

¹ Опыты по пропитке ткани и расслаиванию резино-тканевых образцов выполнены в НИИРП под руководством В. Г. Раевского, за что авторы и приносят ему свою благодарность.

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Догадкин, В. Н. Кулезнев, З. И. Тарасова, Коллоидн. ж., 20, 43, 1958.
2. В. А. Каргин, Х. У. Усманов, Б. И. Айходжаев, Высокомолек. соед., 1, 149, 1959; Б. И. Айходжаев, Тезисы докл. секции химии и технол. полимеров 8-го Менделеевского съезда, АН СССР, 1959, стр. 62.
3. И. А. Туторский, З. Смеляй, В. Быстроев, Международный Симпозиум по макромолекулярной химии, Москва, июнь 1960 г. секция III, стр. 224.
4. С. С. Вуюцкий, В. Л. Вакула. Высокомолек. соед., 2, 51, 1960.
5. В. В. Коршак, Химия высокомолекулярных соединений. АН СССР, М.—Л., 1950, стр. 59.
6. В. И. Алексеенко, И. У. Мишустин, С. С. Вуюцкий, Коллоидн. ж., 17, 3, 1955.
7. С. С. Вуюцкий, Легкая пром-сть, 1952, № 1, стр. 42.
8. Б. В. Дерягин, С. К. Жеребков, А. М. Медведева, Коллоидн. ж., 18, 404, 1956.
9. С. С. Вуюцкий, В. Л. Вакула, Н. И. Смеляя, И. А. Туторский, Высокомолек. соед., 2, 1671, 1960.

**ADHESION OF POLYMERS. VIII. ADHESION TO POLYAMIDE OF GRAFT
AND MODIFIED POLYMERS SYNTHESIZED ON THE BASIS
OF CARBOXYL-CONTAINING BUTADIENESTYRENE RUBBERS (KBSK)
AND ϵ -CAPROLACTAM, ITSELF, AND ITS DERIVATIVES**

V. L. Vakula, I. A. Tutorskii, N. I. Smelaya, Z. Smelyi, S. S. Voyutskii

S u m m a r y

The adhesion to polyamide of graft and modified polymers prepared on the basis of carboxy — butadienestyrene rubbers and ϵ -caprolactam and its derivatives has been investigated. Such modification of the rubber somewhat lowers its adhesive properties at room temperature. The adhesion sharply increases, however, on raising the contact temperature, attaining values above the cohesive strength of the original materials. The effect of some specific features of the graft polymers upon their adhesion to polyamide has been shown. Experiments have shown that the strength of the bond between rubber and capron fabric impregnated with a solution of the graft polymers is about twice that for untreated fabric. It has been indicated that graft polymers may be utilized in practice for enhancing bond strength between rubber and polyamide fabrics.