

УДК 678.01 : 53 + 678.746

**О ВЛИЯНИИ ПРИРОДЫ ПИРИДИНОВЫХ ГРУППИРОВОК
НА АДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ВИНИЛПИРИДИНОВЫХ
ЛАТЕКСОВ**

И. Л. Шмурак, Р. В. Узина

Для обеспечения сцепления текстильных материалов, например, шинного корда, с резинами широко применяются адгезивы на основе латексов, содержащих в цепях полимеров звенья с функциональными группами. Общеизвестно использование для этой цели так называемых винилпиритидиновых латексов, являющихся латексами сополимеров бутадиена с винилпиритидинами [1, 2].

В настоящей работе изучены три винилпиритидиновых латекса. Два латекса — на основе сополимеров бутадиена и 2-винилпиритидина: первый латекс — импортный (Huscar 2508 FS, фирма Japanese Geon Co), второй латекс синтезирован во ВНИИСК И. Г. Хазанович, третий — на основе сополимера бутадиена и 2-метил-5-винилпиритидина.

Коллоидно-химическая характеристика латексов приведена в табл. 1.

Таблица 1

Коллоидно-химические свойства латексов

Латекс, №	Тип винилпиритидинового мономера	Содержание винилпиритидинов, вес. ч.	Эмульгатор	Сухой остаток, %	Концентрация адгезива, %	pН латекса	Поверхностное натяжение латекса, дин/см
1	2-Винилпиритидин	15	Мыла канифоли	42,0	11,5	10,0	52,0
2	То же	15	Мыла синтетических жирных кислот	40,1	11,5	9,1	58,5
3	2-Метил-5-винилпиритидин	10—11	То же	22,0	11,5	10,4	51,3

Определяли прочность связи с резинами вискозного корда, обработанного адгезивами на основе латексов 1, 2 и 3 (табл. 2). Данные табл. 2 показывают, что различные винилпиритидиновые латексы обеспечивают неодинаковую адгезию корда к резинам. Наиболее низкие показатели отмечены в случае латекса 3. Латексы 1 и 2 обеспечивают примерно одинаковую прочность связи корда с резиной. Во всех случаях физико-механические свойства пленок адгезивов заметно не отличаются друг от друга.

Сопоставление коллоидно-химической характеристики латексов (табл. 1) не позволяет объяснить их различные адгезионные свойства. Все изученные латексы обладали близкими величинами pH и поверхностного натяжения, одинаковой устойчивостью.

Отличия в природе эмульгатора в данном случае не являются принципиальными: латексы 1 и 2 практически не отличаются по адгезионным

свойствам. На адгезионные свойства латексов может оказывать влияние размер частиц. В частности, при пропитке тканей латекс с более мелкими частицами проникает, очевидно, на большую глубину. В связи с этим представляло интерес сопоставить размеры частиц латексов, существенно отличающихся по адгезионным свойствам.

Методом электронной микроскопии * были определены размеры частиц латексов 1 и 3.

Таблица 2

Прочность связи с резинами вискозного корда, обработанного адгезивами на основе винилипидиновых латексов, и физико-механические свойства пленок адгезивов

Латекс, №	НК				БСК				Свойства пленок		
	стати- ческое отслаива- ние, кГ	Н-метод, кГ		много- кратное сжатие, тысячи циклов	стати- ческое отслаива- ние, кГ	Н-метод, кГ		много- кратное сжатие, тысячи циклов	модуль при удали- нии 100%, кГ/см ²	сопротив- ление разрыву, кГ/см ²	сопротив- ление разрыву, кГ/см ²
		20°	13°		10°	13°	10°				
1	237	10,5	10,3	237	206	13,4	11,0	135	30	66	12
2	238	10,0	10,4	226	200	13,6	11,3	134	33	62	13
3	170	7,2	5,5	126	160	8,6	5,2	30	23	64	16

Для получения объектов электронного микрофотографирования применили медные сетки диаметром 3 мм с коллоидиевой подложкой. Латекс дважды разбавляли 0,1%-ным раствором лейканола до концентрации 0,002 %. С целью предотвращения расщеливания частиц при высыхании полученного раствора на подложке, латекс бромировали, добавляя к раствору бромную воду до концентрации брома 0,002—0,004 моль/л [3]. Спустя 24 часа разбавленный и бромированный латекс наносили на подложку при помощи пульверизатора, после чего высушивали сетку и промывали объект горячей дистиллированной водой в течение 8—10 мин. при 80°. Готовые объекты рассматривали на электронном микроскопе Tesla BS-242. Полученные электронные микрофотографии приведены на рисунке.

Были подсчитаны средний арифметический и средний объемно-поверхностный диаметр частиц:

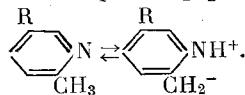
Латекс, №	1	3
Число подсчитанных частиц	458	453
Средний арифметический диаметр, Å	610	560
Средний объемно-поверхностный диаметр, Å	636	600

Следует иметь в виду, что полученные данные несколько завышены, так как в результате бромирования диаметр частиц увеличивается на 5—9% [3, 4]. Тем не менее можно достаточно обоснованно считать, что по размеру частиц латексы 1 и 3 практически не отличаются. Не найдено отличий и в характере распределения частиц по размерам. Следовательно, различные адгезионные свойства изученных латексов нельзя объяснить различиями в размере их частиц. Можно предположить, что основной причиной различных адгезионных свойств изученных латексов является природа звеньев с функциональными группами.

Согласно адсорбционной теории адгезии функциональные группы полимера адгезива обеспечивают усиление межмолекулярного, а в ряде случаев и возникновение химического взаимодействия на границе раздела адгезив — субстрат. В частности, азот пиридинового кольца, обладающий неподеленной парой электронов, может принимать участие в образовании

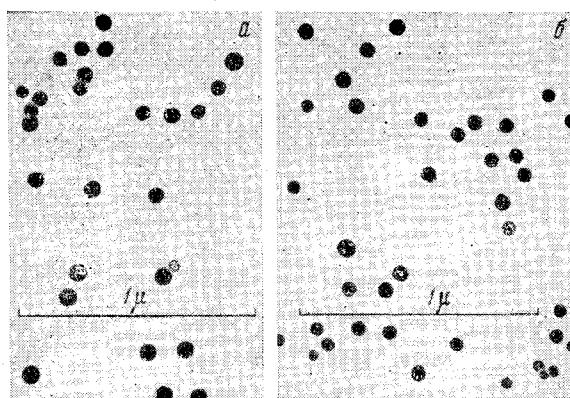
* Авторы выражают признательность К. А. Печковской и Г. М. Котову за помощь при выполнении эксперимента.

водородных связей, а также в реакциях комплексообразования. Однако, если в α -положении к нему находится метильная группа, как это имеет место в случае 2-метил-5-винилипиридиновых звеньев, возможно перетягивание протона из метильной группы к атому азота с образованием в конечном счете двух разноименных зарядов [5]:



При этом неподеленная пара электронов уже не сможет принимать участие во взаимодействии на границах раздела изучаемой системы, что должно привести к уменьшению адгезионной прочности.

Таким образом, можно считать, что в случае латекса 3 часть звеньев с пиридиновой группировкой может находиться в неактивной форме. Существование такой формы, по-видимому, объясняет более низкие адгезионные свойства латекса 3.



Частицы винилипиридиновых латексов (электронно-оптическое увеличение 8500): *a* — латекс 1, *b* — латекс 3

Возможность существования неактивной формы показана данными ИК-спектроскопии. В спектре очищенного полимера, выделенного из латекса 3, обнаружена слабая полоса 2500 см^{-1} , которая может быть идентифицирована как отвечающая группировке $\text{C} = \text{NH}^+$. В случае очищенного полимера, выделенного из латекса 2, такая полоса отсутствует.

На существование разноименных зарядов указывает также измерение

Таблица 3

Удельное электросопротивление винилипиридиновых сополимеров

Латекс, №	Звенья с пиридиновыми группировками	Содержание, %		Удельное электросопротивление, $\text{ом} \cdot \text{см}$
		азота	звеньев с пиридиновой группой	
3	2-Метил-5-винилипиридин	0,80	6,7	$0,71 \cdot 10^{13}$
2	2-Винилипиридин	0,88	6,6	$1,25 \cdot 10^{14}$

электросопротивления очищенных сополимеров бутадиена с 2-метил-5-винилипиридином (латекс 3) и 2-винилипиридином соответственно (латекс 2) (табл. 3). Для первого удельное электросопротивление примерно на полтора порядка меньше, чем подтверждает высказанное предположение.

Выводы

1. Латексы на основе сополимеров бутадиена, содержащие звенья 2-метил-5-винилпиридинина и 2-винилпиридинина, обладают неодинаковыми адгезионными свойствами. Прочность связи с резинами вискозного корда, обработанного адгезивом на основе сополимеров, содержащих звенья 2-метил-5-винилпиридинина, оказалась ниже.

2. Различные адгезионные свойства изученных латексов не связаны с их коллоидно-химическими свойствами и размером частиц. Методом ИК-спектроскопии и измерением электропроводности показана возможность существования звеньев 2-метил-5-винилпиридинина в неактивной форме.

Научно-исследовательский институт
шинной промышленности

Поступила в редакцию
7 VIII 1965,

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. В. Узина, Химич. наука и пром-сть, 4, 42, 1959.
2. Ph. Cook, Latex Natural and Synthetic, London, 1956, p. 145.
3. J. Colloid Sci., 14, 543, 1959.
4. E. Wilson, J. Miller, E. Rowe, J. Phys. Colloid. Chem., 53, 357, 1949.
5. Сб. Гетероциклические соединения (под ред. Р. Эльдерфилда), т. 1, Изд. иностр. лит., 1953, стр. 311.
6. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул. Изд. иностр. лит., 1963.

ON THE EFFECT OF THE NATURE OF PYRIDINE GROUPS ON ADHESIVE PROPERTIES OF VINYL PYRIDINE LATTICES

I. L. Shmurak, R. V. Uzina

Summary

It have been studied adhesive and colloid properties of vinylpyridine latices for cord dipping. The diameter of the particles is determined by electronmicroscopic method. Latices with 2-vinylpyridine units have higher adhesion than that containing 2-methyl-5-vinylpyridine units. By means of IR-spectroscopy and electroconductivity it has been shown the possibility of existence of 2-methyl-5-vinylpyridinium units in inactive form.