

УДК 678.01:53

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ПОДЛОЖКИ НА СВОЙСТВА ПЛЕНОК
АДГЕЗИВА И ХАРАКТЕР ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА

И. Л. Шмурак

Влияние природы полимерной подложки на свойства сформированных на ее поверхности пленок из полимеров, содержащих реакционноспособные группировки, в настоящее время изучено недостаточно. Проведение таких исследований может оказаться необходимым, поскольку это позволит установить ряд закономерностей, определяющих адгезионную прочность в различных полимерных системах.

В данной работе было изучено влияние природы подложки на свойства пленок каучуков, применяемых в качестве основы адгезивов для шинного корда, и резорцинформальдегидного полимера (ФР-12), являющегося обязательной составной частью этих адгезивов [1]. Каучуки — дивиниловый карбоксилсодержащий (СКД-1), дивинил-2-метил-5-винилпиридиновый (ДМВП-10Х) и дивинил-стирол-2-винилпиридиновый (ДСВП-15) [2], подложки — целлюлозная и капроновая. Свойства пленок, полученных на этих подложках, сопоставляли со свойствами свободных пленок, сформировавшихся на неактивной полиэтиленовой подложке. Таким образом, исследовали модельные системы, имитирующие вискозный и капроновый корд, на который нанесены адгезивы на основе указанных полимеров.

Методика эксперимента

На полиэтиленовую, целлюлозную, целлофановую и капроновую (ПК-4) пленки, освобожденные от низкомолекулярных примесей, наносили растворы каучуков СКД-1, ДМВП-10Х и ДСВП-15 в бензоле, соответствующие латексы, а также водный раствор полимера ФР-12 после предварительной конденсации с избытком формальдегида в таком количестве, чтобы после высушивания толщина пленок составляла 0,1—0,2 мм. Для получения целлюлозной пленки на натянутый и смоченный водой перкаль наносили щелочной раствор ксантогената целлюлозы, применяемый для получения кордной целлюлозы. После этого раствор коагулировали, погружая ткань сначала в раствор, содержащий 100 г/л сульфата натрия и 175 г/л сульфата аммония, а затем в раствор, содержащий 60 г/л серной кислоты. Полученные пленки отмывали водой и сушили при комнатной температуре. Толщина нанесенной пленки целлюлозы составляла примерно 0,2 мм. Целлюлозную, целлофановую и капроновую подложки с высушенными пленками, а также пленки, снятые с полиэтиленовой подложки, прогревали 1 час при 138°.

Степень набухания пленок (каучуковых — в *n*-октане, или его смеси с ацетоном, латексных — в *n*-октане и дистиллированной воде, пленок из ФР-12 — в спирте) рассчитывали по известной формуле:

$$Q = \frac{P_{\text{наб}} - P}{P}$$

где $P_{\text{наб}}$ — вес образца, набухшего в растворителе, P — вес исходного образца.

Более подробно были изучены латексные пленки; дополнительно определяли прочность их на разрыв, оптическую плотность (прозрачность) на фотоэлектроколориметре ФЭК-М при освещении через синий светофильтр. Для определения прочно-

сти на разрыв пленки, находящиеся в контакте с целлюлозной и капроновой подложками, а также свободные пленки опудривали тальком и вулканизовали между листами резины за счет мигрирующих отсюда агентов вулканизации. Миграцию агентов вулканизации контроллировали по количеству связанной серы в латексной пленке. В наших опытах эта величина составляла 1,5—2 вес.%, считая на 100 вес. ч. каучука. После этого латексные пленки отделяли от подложки и резины.

С целью оценки характера взаимодействия* на границе раздела, на приборе UR-10 снимали ИК-спектры пленок, свободных и находящихся на подложках, с применением компенсационного метода и без него. Для изучения системы подложка — полимер ФР-12 использовали также радиоактивные изотопы. На целлюлозную, целлофановую и капроновую пленки наносили водный раствор полимера ФР-12, содержащего формальдегид, меченный C^{14} . Через 5 час. раствор удаляли, подложки тщательно промывали до исчезновения активности в промывной воде. После высушивания при комнатной температуре определяли количество импульсов, считая на единицу поверхности подложки, и рассчитывали количество присоединившейся смолы.

Результаты и их обсуждение

Свойства пленок, полученных из растворов. Данные о степени набухания каучуковых и резорцинформальдегидных (ФР-12) пленок приведены в табл. 1. Для пленок из ФР-12, полученных на целлюлозной, целлофановой и капроновой подложках, каучуков СКД-1 и ДСВП-15, полученных на капроновой подложке, отмечено уменьшение степени набухания по сравнению со свободными пленками. В остальных случаях такого уменьшения не наблюдается.

Уменьшение степени набухания пленок, полученных в контакте с подложками, связано с осуществлением химического взаимодействия на границе раздела пленка — подложка [3]. В этом случае вблизи подложки, очевидно, происходит ориентация молекул полимера или вторичных образований, например пачек цепей. Это вызывает уплотнение структуры, затрагивающее не только слои, находящиеся вблизи поверхности, но и удаленные от нее [3], что приводит к понижению степени набухания.

Отсутствие изменения степени набухания пленок, полученных в контакте с подложкой (например из ДМВП-10Х), свидетельствует, что заметного взаимодействия на границе раздела не происходит. Это хорошо согласуется с нашими данными о существовании звеньев 2-метил-5-винилпиридина в неактивной форме и более низкими адгезионными свойствами ДМВП-10Х по сравнению с аналогичным полимером, содержащим звенья 2-винилпиридина [4].

Из табл. 1 следует, что ФР-12 более интенсивно взаимодействует с целлюлозной и менее интенсивно — с целлофановой и капроновой подложками. Это хорошо согласуется с данными, полученными при помощи радиоактивных изотопов: к 1 см^2 поверхности целлюлозной пленки присоединяется гораздо больше полимера ФР-12 ($27,9 \cdot 10^{-2}\text{ мг}$), чем к целлофановой ($4,7 \cdot 10^{-2}\text{ мг}$) и капроновой ($4,2 \cdot 10^{-2}\text{ мг}$). Полученные результаты можно объяснить существованием на поверхности целлофана плотного ориентированного слоя толщиной порядка нескольких сотен ангстрем, не поглощающего красителя [6]. Плотная поверхностная оболочка имеется также и у сверхпрочного вязкого волокна [7]. Пленка цел-

Таблица 1

Степень набухания каучуковых пленок, полученных в контакте с целлюлозной, целлофановой и капроновой подложками

Подложка	СКД-1	ДМВП-10Х	ДСВП-15	ФР-12
Свободная пленка	1,4	2,3	2,7	0,45
Целлюлозная	1,5	2,2	2,9	0,11
Целлофановая	1,4	2,4	2,8	0,29
Капроновая	0,9	2,3	1,7	0,27

* В экспериментальной части этой работы принимали участие В. Н. Гулимов и Н. М. Никитин.

люлозы из вязкого раствора, применяемого для получения кордной целлюлозы, такой структуры, очевидно, не имеет. По-видимому, плотный ориентированный слой на поверхности целлофана затрудняет установление контакта между реагирующими активными группировками ФР-12 и целлюлозы.

Поверхностная оболочка капроновых пленок и волокон имеет менее плотную структуру, чем основная часть материала [8], однако капрон менее реакционноспособен, чем целлюлоза [5]. Этим и объясняется менее интенсивное по сравнению с целлюлозой взаимодействие полимера ФР-12 с капроновой пленкой.

Таблица 2

Свойства латексных пленок, полученных в контакте с целлюлозными и капроновыми подложками

Подложка	Степень набухания						Прочность на разрыв, кг/см ²			Оптическая плотность		
	в растворе			в дистиллированной воде			СКД-1	ДМВП-10Х	ДСВП-15	СКД-1	ДМВП-10Х	ДСВП-15
	СКД-1	ДМВП-10Х	ДСВП-15	СКД-1	ДМВП-10Х	ДСВП-15						
Свободная пленка	1,2	2,0	2,4	0,47	0,54	0,59	24	39	35	20,8	40,2	19,7
Целлюлозная	1,5	1,8	2,4	0,45	0,52	0,57	20	42	39	20,3	40,3	20,4
Капроновая	3,3	1,9	3,3	0,26	0,52	0,42	37	37	56	16,5	41,0	14,7

При переходе к пленкам из более высокомолекулярных полимеров, каучуков, взаимодействия на границе раздела полимер — подложка можно ожидать лишь при возникновении «ониевых» связей, отличающихся низкой энергией активации образования (СКД-1 — капрон и ДСВП-15 — капрон).

Свойства латексных пленок. Латексные пленки (табл. 2), сформированные в контакте с подложками, отличаются по степени набухания от свободных пленок в тех же случаях, что и пленки, полученные из растворов, т. е. в случае СКД-1 и ДСВП-15, сформированных на капроновой подложке. Однако в отличие от пленок из раствора наблюдается увеличение степени набухания по сравнению со свободными пленками.

Пленки, полученные из латекса, сохраняют глобулярную структуру [9]. Поэтому при взаимодействии полимера с подложкой следует ожидать сближения глобул вблизи поверхности раздела и, следовательно, частичного разрыва адсорбционных оболочек с последующим слипанием каучуковой части. Разрыв гигроскопических адсорбционных оболочек будет означать существенное нарушение непрерывности образуемой ими сетки, что должно привести к понижению набухания латексных пленок в воде. Такое понижение действительно имеет место в случае пленок из СКД-1 и ДСВП-15, полученных на полиамидной подложке.

Слипание каучукового вещества глобул вызывает увеличение прочности на разрыв и прозрачности (уменьшение оптической плотности) пленок из латексов СКД-1 и ДСВП-15, полученных на капроновой подложке.

Характер взаимодействия на границах раздела. На основании изложенного материала можно считать, что на границах раздела подложка — полимер реализуется достаточно интенсивное взаимодействие следующих пар: 1) целлюлоза — ФР-12; 2) капрон — ФР-12; 3) капрон — СКД-1; 4) капрон — ДСВП-15. Характер этого взаимодействия был изучен при помощи ИК-спектроскопии.

Целлюлоза — ФР-12. При рассмотрении спектров исходной пленки ФР-12 и этого полимера на подложке установлено смещение полосы, характерной для ОН-группы, с 3562 до 2998 $см^{-1}$ [10]. Здесь и в дальнейшем приведены волновые числа, соответствующие максимальной интенсивности полос. Такое смещение указывает на возникновение водородных связей, энергия которых, оцененная по величине смещения, составляет примерно 6 $ккал/моль$ [11]. По возникновению полосы при 1247 $см^{-1}$ установлено образование связей ароматический атом С—О [10, 12], что указывает на взаимодействие фенольных гидроксильных групп резорцинформальдегидного полимера и гидроксильных групп целлюлозы. Можно ожидать также образования эфирных связей между ОН-группами целлюлозы и метилольными группами ФР-12 [13], однако, поскольку полосы, характерные для таких связей, имеются в спектре целлюлозы, не представляется возможным судить об этом с достаточной степенью достоверности.

Капрон — ФР-12. По смещению ОН-полосы с 3562 до 3390 $см^{-1}$ можно судить об образовании водородных связей с энергией около 3 $ккал/моль$ [11]. Акцептором протона является, очевидно, NH-группировка капрона. Появление полос 1162 и 1418 $см^{-1}$ позволяет судить о возникновении связей алифатический атом С—N [10, 14]. Авторы работы [14] обнаружили такие полосы при изучении прививки фенольных полимеров на поликапролактама. Связи этого типа возникают при взаимодействии метилольных групп ФР-12 и NH-группировок полиамида.

Капрон — СКД-1. Смещение ОН-полосы с 3268 до 2958 $см^{-1}$ свидетельствует о возникновении водородных связей с энергией около 4 $ккал/моль$ [11], причем изменения положения NH-полосы не было отмечено. Это подтверждает сказанное выше, так как смещения полосы протонакцепторной группировки обычно не наблюдается. По появлению полосы при 2642 $см^{-1}$, соответствующей группировке NH_2^+ [10], можно судить о взаимодействии карбоксильных групп СКД-1 и NH-группировок полиамида с образованием «ониевой» связи.

Капрон — ДСВП-15. По смещению полосы NH с 3508 до 3275 $см^{-1}$ установлено образование водородных связей типа $NH...N$ с примерной энергией 4 $ккал/моль$ [11], а появление полос при 1633 и 1490 $см^{-1}$, соответствующих иону пиридиния [15], указывает на образование «ониевых» связей, по-видимому, с концевыми карбоксильными группировками полиамида.

Полученные данные позволяют оценить характер взаимодействия в реальных системах. Несмотря на отсутствие взаимодействия ДМВП-10Х с вискозным и капроновым кордом и латексных полимеров с целлюлозой, во всех случаях обеспечивается высокая работоспособность резино-кордных систем, причем разрушения по границе адгезив — корд, как правило, не происходит. По-видимому, для обеспечения адгезионной прочности на границе раздела корд — адгезив достаточно реализовать взаимодействие резорцинформальдегидного полимера с целлюлозой и полиамидом, которое с целлюлозой идет более интенсивно. При этом на границе раздела образуется набор связей как высокопрочных химических, так и менее прочных водородных, что обуславливает возникновение большого количества химических «контактов» и, следовательно, высокую прочность связи на этой границе.

Наблюдаемое при этом изменение структуры пленки адгезива не только приводит к улучшению ее механических свойств, но и облегчает ее смачивание каучуком обкладочной резины. Так, угол смачивания жидким дивиниловым каучуком свободной поверхности пленки из латекса ДСВП-15, полученной в контакте с капроновой подложкой, по сравнению с пленкой, полученной на целлюлозной подложке, и свободной уменьшается (19, 29 и 27° соответственно).

Таким образом, можно ожидать, что химическое взаимодействие полимера адгезива с субстратом будет оказывать положительное влияние на прочность связи в реальной системе.

Выводы

1. Изучена степень набухания и другие свойства пленок резорцинформальдегидного полимера (ФР-12) и каучуков — дивинилового карбоксилсодержащего (СКД-1), дивинил-2-метил-5-винилпиридинового (ДМВП-10Х) и дивинил-стирол-2-винилпиридинового (ДСВП-15), сформированных на целлюлозной и капроновой подложках, сравнительно со свободными пленками.

2. По изменению степени набухания установлено взаимодействие на границе раздела для пар: ФР-12 — целлюлоза, ФР-12 — капрон, СКД-1 — капрон и ДСВП-15 — капрон и при помощи радиоактивных изотопов и ИК-спектроскопии изучен характер этого взаимодействия. Установлена зависимость интенсивности взаимодействия от структуры подложки.

3. В случае латексно-резорцинформальдегидных адгезивов для шинного корда для обеспечения адгезионной прочности на границе вискозный (капроновый) корд — адгезив достаточно взаимодействия резорцинформальдегидного полимера с кордом, которое приводит к возникновению на границе как высокопрочных химических, так и менее прочных водородных связей.

Научно-исследовательский
институт шинной промышленности

Поступила в редакцию
4 VI 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. М. С. Достян, Р. В. Узина, М. А. Стальнова и др., Каучук и резина, 1964, № 8, 13.
2. И. Л. Шмурак, Прочность связи текстильных материалов с резинами и пути ее повышения, ЦНИИТЭнефтехим, 1966.
3. Ю. С. Липатов, Г. М. Павлюченко, Высокомолек. соед., 2, 1564, 1960.
4. И. Л. Шмурак, Р. В. Узина, Высокомолек. соед., 8, 2065, 1966.
5. С. С. Воюцкий, Н. Л. Гаретовская, Каучук и резина, 1966, № 5, 27.
6. G. Jaume, K. Valseg, Papier, 18, 746, 1964; 19, 572, 1965.
7. В. А. Берестнев, Н. И. Гречушкина, М. Б. Лыткина, В. А. Каргин, Химич. волокна, 1962, № 3, 45.
8. В. А. Берестнев, Л. С. Дубова, Е. С. Алексеева, Химич. волокна, 1963, № 5, 29.
9. В. А. Догадкин, Л. Г. Сенаторская, В. И. Гусева, А. В. Сусляков, П. И. Захарченко, Коллоидн. ж., 18, 528, 1956.
10. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул. Изд-во иностр. лит., 1963.
11. R. Badger, J. Chem. Phys., 8, 288, 1940.
12. В. С. Коробков, Э. И. Иванов, А. В. Коршунов, Сб. Спектроскопия, изд-во «Наука», 1964, стр. 122.
13. E. Borg, Rubber World, 137, 723, 1950.
14. A. Ravve, C. Fitko, J. Polymer Sci., 4, A-1, 2533, 1966.
15. G. Vagrow, J. Amer. Chem. Soc., 78, 5802, 1956.
16. Р. В. Узина, В. Е. Басин, Каучук и резина, 1960, № 9, 12.

EFFECT OF BEDDING NATURE ON BEHAVIOR OF ADHESIVE FILMS AND INTERACTION ON THE INTERPHASE SURFACE

I. L. Shmurak

Summary

Behavior of films from resorcinol-formaldehyde resin (FR-12) and rubbers (divinyl carboxylated SKD-1, divinyl-2-methyl-5-vinylpyridine DMVP-10X and divinyl-styrene-2-vinylpyridine DSVP-15) casted on cellulose and polycapraamide beddings has been studied in comparison with free films. Interaction with the interphase surface has been detected for FR-12 — cellulose, FR-12, SKD-1 and DSVP-15 — polycapraamide and its character has been investigated by means of infrared spectroscopy and radioactive isotops.