

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XII

1970

№ 11

УДК 620.179.4

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ СВЯЗЕЙ, ВОЗНИКАЮЩИХ НА ГРАНИЦЕ  
РАЗДЕЛА АДГЕЗИВ — СУБСТРАТ,  
НА ПРОЧНОСТЬ АДГЕЗИОННОГО СОЕДИНЕНИЯ

*И. Л. Шмурак, М. Г. Лебедева, Р. В. Узина*

При достижении молекулярного контакта на границе раздела адгезив — субстрат межмолекулярные силы в состоянии обеспечить высокую прочность адгезионного соединения [1—3]. Однако в реальных системах на границе раздела всегда имеются микродефекты или слабые участки, обусловленные неполнотой смачивания субстрата адгезивом [1, 3], воздушными включениями [2, 3], низкомолекулярными веществами, мигрирующими из субстрата [2, 3], и другими причинами. Эти микродефекты являются источником локальных перенапряжений, приводящих к разрушению системы. В этих условиях межмолекулярных сил недостаточно для достижения высокой прочности адгезионного соединения.

В ряде работ [3, 4] указано на положительную роль химических связей, возникающих на границе раздела. Однако образование таких связей систематически не изучалось, а влияние их природы на прочность адгезионных соединений не рассматривалось.

Нами исследовалась природа связей, образуемых функциональными группами некоторых каучуков при сочетании с изопреновым каучуком (СКИ-3), дивинилстирольным (СКС) и поликапролактамом, и прочность соответствующих адгезионных соединений. Каучуки с функциональными группами — полимеры, применяемые в качестве основы адгезивов для шинного корда: дивиниловый карбоксилсодержащий (СКД-1), дивинил-2-метил-5-винилипиридиновый (ДМВП-10Х), дивинилстирол-2-винилпиридиновый (ДСВП-15) [3], дивинилакрилонитрильный (СКН-5А) [5], сополимер дивинила с диэтиламиноэтилметакрилатом (СКД-15АЭ) [6] и эпоксицированной полидивинил (ЭПД). Таким образом, исследовали модельные системы адгезив — резина и адгезив — корд, имитирующие составные части многослойной системы корд — адгезив — резина.

**Методика эксперимента**

О существовании взаимодействия активных группировок адгезива и субстрата судили по изменению смачивания водой пленки адгезива, сформованной на субстрате. Ранее [7] одним из нас было показано, что взаимодействие пленки адгезива с субстратом приводит к ухудшению смачивания водой ее свободной поверхности. Для получения модельной системы адгезив — субстрат на натянутом целлофане формировали пленку из растворов очищенного СКИ-3 и СКС в бензоле, на которую после высушивания наносили каучук с функциональными группами в виде латекса в таком количестве, чтобы толщина латексной пленки составляла 0,1—0,2 мм. В качестве эталона брали свободную пленку из соответствующего латекса, полученную на инертной полизтиленовой подложке. Модельные системы и пленки-эталоны нагревали 1 час при 138°. Краевой угол смачивания указанных пленок водой определяли при помощи проекционного фонаря.

Природу связей, возникающих на границе раздела адгезив — субстрат, изучали методом ИК-спектроскопии и по изменению электропроводности системы. Снимали ИК-спектры как модельных образцов адгезив — субстрат, применяемых для опреде-

ления смачиваемости пленки адгезива водой, так и бинарных систем полимер адгезива — СКИ-3, полученных смешением на вальцах с последующей обработкой в прессе в течение 1 часа при 138°. Измерения проводили на приборе UR-10 с применением компенсации и без нее. Электросопротивление указанных бинарных систем определялось при помощи мегаомметра МОМ-4 с применением массивных латунных электродов.

Для определения прочности связи в системе адгезив — резина пленку адгезива помещали между двумя листами ненаполненной резины из СКИ-3, затем образец вулканизовали в форме при 138°. Толщина пленки составляла 0,2—0,4 мм, толщина образца 2 мм. Из полученной пластиинки вырезали полоски размером 65 × 25 мм, которые расслаивали на разрывной машине РМИ-5 завода «Металлист». Анализ результатов испытания показал, что для получения данных с ошибкой, не превышающей 10%, достаточно испытать 10 образцов.

Прочность связи в модельной системе адгезив — поликаролактам определяли методом выдергивания капронового моноволокна диаметром 1 мм из вулканизованных полимеров, выделенных из латексов СКД-1, ДМВП-10Х, ДСВП-15, СКН-5А, СКД-15АЭ и ЭПД (Н-метод) [3]. Параллельно испытывали образцы с применением СКС, не содержащего реакционноспособных группировок. Указанные полимеры содержали следующие вулканизующие вещества, считая на 100 вес. ч. полимера: серы 2,5 вес. ч., дibenзотиазолидисульфида 3 вес. ч., окиси цинка 0,5 вес. ч.

### Результаты и их обсуждение

Природа связей, образующихся на границе раздела. Данные по смачиванию водой свободных поверхностей пленок полимеров с функциональными группами, сформированных на субстратах из СКИ-3 и СКС, представлены в табл. 1.

Ухудшение способности к смачиванию водой (увеличение краевого угла смачивания) наблюдается только в случае пленок из ДМВП-10Х, ДСВП-15 и СКД-15АЭ, сформированных на субстрате из СКИ-3, что позволяет высказать предположение о взаимодействии пиридиновых и аминных группировок указанных полимеров с активными группировками в каучуке СКИ-3. Как отмечалось ранее [7], существование взаимодействия на границе раздела способствует, по-видимому, сближению глобул вблизи поверхности раздела и, следовательно, частичному разрыву адсорбционных оболочек с

Таблица 1

Краевые углы смачивания дистиллированной водой  
латексных пленок, сформированных на субстратах из СКИ-3  
и СКС, град

Тип латекса	Свободные пленки	Субстраты		Тип латекса	Свободные пленки	Субстраты	
		СКИ-3	СКС			СКИ-3	СКС
СКД-1	33	30	32	СКН-5А	30	30	30
ДМВП-10Х	44	52	44	СКД-15АЭ	31	40	33
ДСВП-15	47	62	49	ЭПД	31	31	31

последующим слиянием каучуковой части. Разрыв гигроскопических адсорбционных оболочек будет означать нарушение непрерывности образуемой ими сетки, что должно привести к уменьшению гигроскопичности пленок и, следовательно, ухудшению их смачивания водой.

Активной группировкой в каучуке СКИ-3, вступающей в реакцию с азотсодержащими группами полимеров адгезива, может оказаться карбоксильная, образующаяся при окислении СКИ-3 кислородом воздуха во время хранения и транспортировки [8]. Действительно методом ИК-спектроскопии было установлено существование карбоксильных групп в СКИ-3 (валентные колебания С—О вблизи 1700 см<sup>-1</sup>) [9] и определено их количество, составляющее от 0,2 до 0,5%, титрованием щелочью раствора СКИ-3. В СКС карбоксильных групп обнаружено не было.

Характер функциональных группировок полимеров адгезива и субстрата указывает на возможность протекания на границе раздела взаимодействий по «ониевому» механизму. Существование этих взаимодействий подтверждают данные по электросопротивлению модельных систем (табл. 2) и их ИК-спектры.

Для первых трех пар отмечено снижение электросопротивления на два — три порядка по сравнению с компонентами каждой из этих систем, взятыми в отдельности. Это указывает на возникновение разноименных зарядов, т. е. на возможность существования взаимодействия по ониевому механизму.

Таблица 2

**Электросопротивление модельных бинарных систем  
полимер адгезива — СКИ-3**

Наименование полимера адгезива	Удельное электросопротивление, $\Omega \cdot \text{см}$		
	полимер адгезива	СКИ-3	СКИ-3—поли- мер адгезива
ДМВП-10Х	$1,8 \cdot 10^{13}$	$1,9 \cdot 10^{14}$	$1,2 \cdot 10^{12}$
ДСВП-15	$1,2 \cdot 10^{14}$	$1,9 \cdot 10^{14}$	$1,0 \cdot 10^{12}$
СКД-15АЭ	$8,4 \cdot 10^{13}$	$1,9 \cdot 10^{14}$	$9,9 \cdot 10^{10}$
СКН-5А	$1,1 \cdot 10^{11}$	$1,9 \cdot 10^{14}$	$5,2 \cdot 10^{13}$

В ИК-спектрах модельных образцов адгезив — субстрат и бинарных систем отмечено появление полос вблизи  $1490$  и  $1635 \text{ см}^{-1}$ , отвечающих иону пиридиния [10], и вблизи  $2500 \text{ см}^{-1}$ , отвечающей группировке  $\text{C} = \text{NH}^+$  [9], в случае ДМВП-10Х и ДСВП-15, в случае СКД-15АЭ обнаружены полосы  $2738 \text{ см}^{-1}$  и  $1425 \text{ см}^{-1}$ , отвечающие валентным [9] и деформационным колебаниям [11] группировкам  $\text{NH}^+$ .

В ИК-спектре модельных систем СКН-5А — СКИ-3, СКД-1 — СКИ-3 и ЭПД — СКИ-3 новых по сравнению с исходными полимерами полос отмечено не было, что указывает на отсутствие заметного взаимодействия в этих системах и хорошо согласуется с данными по смачиванию водой модельных пленок из указанных полимеров. Таким образом, на границе раздела модельной системы полимер адгезива — СКИ-3 образуются лишь ониевые связи, отличающиеся низкой энергией активации образования.

Концентрация ониевых связей на границе раздела адгезив — субстрат может быть увеличена при введении в резину из СКИ-3 активных соединений, способных вступать в реакцию, например, с пиридиновыми группировками полимера адгезива. К числу таких соединений относится молекулярное соединение резорцина и гексаметилентетрамина, резотропин [12], которое в процессе вулканизации резины образует резорцин-аминоальдегидный полимер. Возможность реакции пиридиновых группировок с фенольными гидроксилами этого полимера была показана одним из нас на модельных системах ДМВП-10Х — резорцин и ДСВП-15 — резорцин [13].

Природа связей, возникающих на границе раздела полимер адгезива — полiamидный субстрат, изучалась нами ранее [7]. Было показано, что активные группировки полимеров СКД-1 и ДСВП-15 способны к взаимодействию с поликаапролактом также по ониевому механизму.

Прочность адгезионных соединений. Прочность адгезионных соединений определяли при комнатной температуре и при  $100^\circ$ , а также после набухания в парах бензола и его смеси с пиридином (9 : 1). Набухание в парах бензола приводит к нарушению межмолекулярных связей, в парах смеси растворителей — также и к разрушению ониевых связей [14], так как пиридин является более сильным основанием, чем пиридин

Таблица 3

**Прочность адгезионных соединений адгезив — поликаролактам и адгезив — резина из СКИ-3**

Полимер адгезива	Усилие, необходимое для выдергивания капронового волокна, кГ				Расслаивающие усилия в системе адгезив — резина, Г/см			
	температура, °C		после набухания в парах		температура, °C		после набухания в парах	
	20	100	бензола	смеси бензола и пиперидина	20	100	бензола	смеси бензола и пиперидина
СКС	0,9	0,25	0	0	179	131	38,2	37,7
СКД-1	1,9	0,7	0,3	0	205	152	42,4	40,0
ДМВП-10Х	1,5	0,5	0	0	276	208	62,0	40,4
ДСВП-15	1,9	0,85	0,4	0	479	316	177	137
СКД-15АЭ	1,5	0,5	0	0	339	284	101	83,1
СКН-5А	1,6	0,5	0	0	380	252	67,2	65,6
ЭПД	1,6	0,4	0	0	456	272	88,0	88,0

и другие амины, принимающие участие в возникновении указанных связей на границе раздела.

Прочность адгезионных соединений показана в табл. 3—5.

Полученные результаты указывают на существование зависимости прочности адгезионных соединений от природы связей, возникших на границе раздела. Нарушение межмолекулярных связей при набухании в парах бензола во всех случаях приводит к снижению прочности склеек. В тех же случаях, когда на границе раздела не возникает никаких других связей, набухание в парах бензола приводит к разрушению адгезионных соединений (ДМВП-10Х — поликаролактам, СКД-15АЭ — поликаролактам, СКН-5А — поликаролактам, СКС — поликаролактам, ЭПД — поликаролактам). Установленное ранее [7] отсутствие химического взаимодействия в двух первых системах можно объяснить существованием звеньев 2-метил-5-винилпиридина в неактивной форме [15] и стерическим экранированием атома азота в звеньях диэтиламиноэтилметакрилата. В то же время указанные функциональные группировки принимают участие в реакциях на границе раздела адгезив — резина, что связано, по-видимому, с более благоприятными условиями контакта между двумя полимерами в состоянии высокой эластичности.

При образовании на границе раздела межмолекулярных и ониевых связей адгезионное соединение разрушается после воздействия паров бензола и пиперидина, т. е. после нарушения и тех и других связей (СКД-1 — поликаролактам, ДСВП-15 — поликаролактам).

Введение в состав адгезива из ДСВП-15 резорцин-формальдегидного полимера ФР-12 приводит к возникновению на границе раздела также и ковалентных связей [7]. При этом после набухания в смеси паров бензола и пиперидина разрушения адгезионного соединения уже не происходит, а абсолютные значения адгезионной прочности заметно увеличиваются (табл. 4).

Таблица 4

**Влияние резорцин-формальдегидного полимера ФР-12 на прочность адгезионного соединения ДСВП-15 — поликаролактам**

Количество ФР-12 в адгезиве, вес. ч.	Усилие, необходимое для выдергивания капронового моноволокна, кГ			
	при 20°	после набухания в парах		
		бензола	смеси растворителей	
0	1,9	0,4	0	
15	4,9	0,85	0,2	

Системы адгезив — резина из СКИ-3 также не разрушаются после нарушения и межмолекулярных и ониевых связей, что можно объяснить существованием ковалентных связей на границе раздела. Природа этих связей, обусловленных, по-видимому, совулканизацией, будет предметом дальнейшего изучения. Роль совулканизации на границе раздела адгезив — резина может быть показана на следующем примере. В системе ДСВП-15 — резина при замене каучука СКИ-3 на сополимер этилена и пропилена (СКЭП), не содержащий двойных связей, адгезионная прочность снижается в 5 раз, а после набухания в парах бензола и пиперидина — в 14—15 раз.

Таблица 5

**Прочность адгезионных соединений адгезив — резина из СКИ-3, содержащая резотропин**

Количество резотропина в резине, вес. ч.	Расслаивающее усилие, Г/см					
	СКД-1			ДСВП-15		
	при 20°	после набухания в парах		при 20°	после набухания в парах	
		бензола	смеси бензола и пиперидина		бензола	смеси бензола и пиперидина
0	205	42,4	40,0	479	177	137
2	361	149,0	58,0	655	295	164

При возникновении на границе раздела адгезив — резина, наряду с межмолекулярными и ковалентными ониевыми связями (ДМВП-10Х — СКИ-3, ДСВП-15 — СКИ-3, СКД-15АЭ — СКИ-3) прочность связи системы после набухания в смеси паров бензола и пиперидина ниже, чем после набухания в парах бензола, что хорошо согласуется с изменением адгезионной прочности в системах СКД-1 — поликаапролактам и ДСВП-15 — поликаапролактам.

Увеличение концентрации ониевых связей на границе раздела приводит к возрастанию прочности адгезионного соединения. Это происходит, например, при переходе от адгезива на основе ДМВП-10Х, звенья которого могут находиться в неактивной форме [15], к адгезиву на основе ДСВП-15 (табл. 3) и введении в резину из СКИ-3 резотропина (табл. 5).

Наиболее высокая прочность адгезионных соединений достигается при сочетании на границе раздела адгезив — субстрат прочных ковалентных связей с менее прочными ониевыми (табл. 3 и 4). Это можно объяснить способностью последних к перегруппировке вследствие низкой энергии активации их образования. По-видимому, локальные перенапряжения, возникающие в микродефектах граничного слоя, вызывают разрыв прежде всего менее прочных ониевых связей. Тогда рекомбинация последних на других участках приведет к перераспределению и выравниванию напряжений в зоне контакта без разрушения системы.

### Выводы

1. Высокая прочность адгезионных соединений поликаапролактама и резины из СКИ-3 с реакционноспособными адгезивами достигается при реализации на границе раздела прочных ковалентных связей в сочетании с менее прочными ониевыми.

2. Увеличение концентрации ониевых связей на границе раздела приводит к возрастанию прочности адгезионных соединений.

## Литература

1. L. Sharpe, H. Schonhorn, Contact Angle, Wettability and Adhesion, Advance in Chemistry, series 43, Amer. Chem. Soc., Washington, 1964, p. 189.
2. Я. О. Бикерман, Высокомолек. соед., А10, 974, 1968.
3. Р. В. Узина, Диссертация, 1963.
4. А. А. Берлин, Г. Л. Попова, Т. А. Макарова, Высокомолек. соед., 1, 962, 1959.
5. И. Г. Хазанович, Н. А. Фермор, А. В. Лебедев, А. Б. Пейзнер, Р. В. Узина, И. Л. Шмурак, Авт. свид. СССР № 146436, Бюлл. изобретений, 1963, № 18, 106.
6. Э. Г. Лазарянц, Л. В. Космодемьянский, Р. В. Узина, В. Л. Чайлигольд, И. Л. Шмурак, Е. Н. Шушкина, Авт. свид. СССР № 197938, Бюлл. изобретений, 1967, № 13, 124.
7. И. Л. Шмурак, Высокомолек. соед., А11, 1379, 1969.
8. Н. А. Клаузен, Л. П. Семенова, Атлас инфракрасных спектров каучуков и некоторых ингредиентов резиновых смесей, изд-во «Химия», 1965.
9. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
10. G. Varrow, J. Amer. Chem. Soc., 78, 5802, 1956.
11. F. Miller, Ch. Wilkins, Analyt. Chem., 24, 1253, 1952.
12. З. В. Щичко, Д. Б. Богуславский, Ю. В. Пивоварова, Н. М. Литвин и др., Каучук и резина, 1966, № 1, 17.
13. И. Л. Шмурак, Сб. Проблемы синтеза и переработки латексов, Изд-во ВХО им. Д. И. Менделеева, 1968, стр. 80.
14. А. А. Донцов, Г. К. Лобачев, Б. А. Догадкин, Колloidн. ж., 29, 445, 1967.
15. И. Л. Шмурак, Р. В. Узина, Высокомолек. соед., 8, 2065, 1966.

---

## EFFECT OF NATURE OF THE BONDS ON THE BOUNDARY BETWEEN ADHESIVE AND SUBSTRATE ON THE STRENGTH OF THE ADHESION JOINT

*I. L. Shmurak, M. G. Lebedeva, R. V. Uzina*

### Summary

Nature of the bonds on the interphase and strength of adhesion joints of the substrates (polycaprolactame and rubber vulcanizate) with reactive adhesives has been studied. High strength of the joints is achieved when strong covalent bonds in combination with the weaker «onium» are formed.

---