

УДК 678.532.614

ВЛИЯНИЕ ПЛАСТИФИКАТОРОВ НА АДГЕЗИЮ
НЕСОВМЕСТИМЫХ ПОЛИМЕРОВ

*В. Н. Кулезнев, Ю. С. Малошук, Г. И. Григорьян,
Б. А. Догадкин*

Адгезия разнородных по химической природе полимеров изучалась неоднократно ввиду большой практической важности этого вопроса [1]. Исследования показали, что разнородные полимеры, являющиеся, как правило, термодинамически несовместимыми, плохо соединяются друг с другом в отсутствие клеевой прослойки. Прочность адгезионной связи на границе раздела между ними тем меньше, чем больше разница в полярностях соединяемых полимеров. В последние годы существенно расширяется применение смесей полимеров. Вследствие несовместимости высокомолекулярных компонентов такие смеси, за редким исключением, микрогетерогены и двухфазны, и величина адгезии на границе раздела фаз является фактором, от которого в значительной степени зависят механические свойства смеси. Закономерности возникновения адгезионной связи на границе раздела полимеров играют, следовательно, определяющую роль в выборе таких пар полимеров, которые давали бы смесь с оптимальными механическими свойствами.

Смеси полимеров, как правило, содержат разнообразные компоненты (особенно в резиновых смесях), которые оказывают влияние на образование пограничного переходного слоя на границе раздела между полимерами. Одним из наиболее существенных компонентов подобного рода, в частности, могут являться пластификаторы.

В настоящей работе исследовано влияние пластификаторов на адгезию полимеров на примере адгезии друг к другу синтетического цис-полизопренового каучука СКИ-3 и бутадиенниитрильного каучука СКН-40. В качестве пластификаторов были взяты вазелиновое масло техническое (ВМ), зеленое масло (ЗМ) и диметилфталат (ДМФ). ВМ хорошо совме-

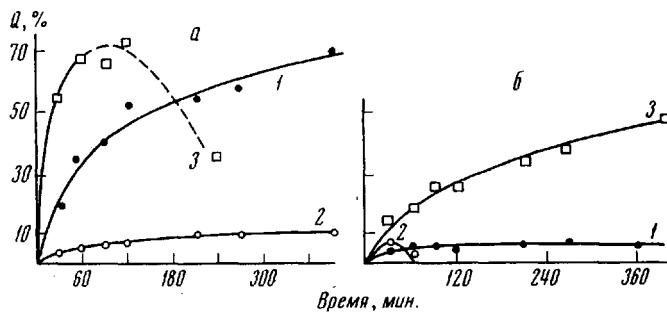


Рис. 1. Кинетика набухания СКИ-3 (а) и СКН-40 (б) в ВМ (1), ДМФ (2) и ЗМ (3)

щается только с СКИ-3, ДМФ только с СКН-40, а ЗМ хорошо совмещается с обоими каучуками. Сродство полимера и пластификатора (их совместимость) оценивали по величине равновесного набухания каучука в соответствующем пластификаторе. На рис. 1, а, б приведена кинетика набухания каучуков в трех пластификаторах, которые удовлетворяли вышеуказанным требованиям. Видно, что ДМФ хорошо совмещается с СКН-40 (рис. 1, б, кривая 2) и плохо с СКИ-3

(рис. 1, а, кривая 2), ВМ хорошо совмещается с СКИ-3 (рис. 1, а, кривая 1), но практически не совмещается с СКН-40 (рис. 1, б, кривая 1), а ЗМ — пластификатор, применяемый в резиновой промышленности, хорошо совмещается с обоими полимерами (кривая 3 на рис. 1, а, б).

Для более полного представления о влиянии пластификаторов на образование адгезионного шва была получена диаграмма их взаимной растворимости, приведенная на рис. 2. Из диаграммы видно, что ВМ смешивается с ЗМ, но не смешивается с ДМФ. Последний смешивается неограниченно с ЗМ.

Выбранные пластификаторы вводили в каучуки на лабораторных вальцах при 60°. Время введения для каучука СКИ-3 составляло 10 мин., для СКН-40—15 мин. Адгезионные элементы готовили по методу, указанному в работе [2].

На рис. 3 приведено изменение величин расслаивающегося усилия P пластификаторов. В соответствии с наблюдениями в [1], можно было предположить, что введение пластификатора в более жесткий СКН-40, обладающий гораздо большей вязкостью, чем СКИ-3, должно приводить к увеличению прочности адгезионной связи. На самом же деле (при хорошей воспроизводимости результатов) наблюдается обратная картина (рис. 3, г, кривые 1—3). Введение пластификатора в СКН-40 не влияет на величину адгезии — она остается такой же, как и в случае адгезии каучуков, не содержащих пластификатора. С другой стороны, было установлено, что какой бы пластификатор ни вводили в СКИ-3, значения адгезии всегда увеличивались независимо от того, какой пластификатор находился в слое СКН-40. Из этого правила нет исключений, и если на рис. 3, а (кривая 1) показано, что адгезия не меняется, когда добавляют

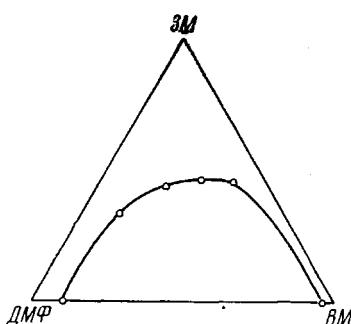


Рис. 2. Диаграмма взаимной растворимости пластификаторов

хорошей воспроизводимости результатов) наблюдается обратная картина (рис. 3, г, кривые 1—3). Введение пластификатора в СКН-40 не влияет на величину адгезии — она остается такой же, как и в случае адгезии каучуков, не содержащих пластификатора. С другой стороны, было установлено, что какой бы пластификатор ни вводили в СКИ-3, значения адгезии всегда увеличивались независимо от того, какой пластификатор находился в слое СКН-40. Из этого правила нет исключений, и если на рис. 3, а (кривая 1) показано, что адгезия не меняется, когда добавляют

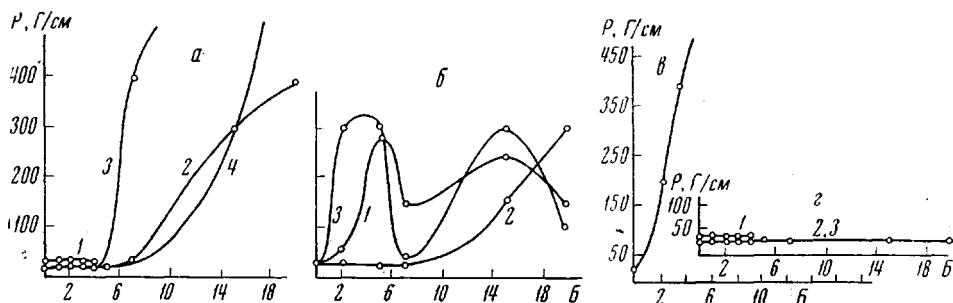


Рис. 3. Зависимость прочности связи P , Г/см дублированных слоев СКИ-3 и СКН-40 от содержания пластификатора (Б) (в вес. ч. на 100 вес. ч. полимера)

а — в СКИ-3 введено ВМ, а в СКН-40 введены: 1 — ВМ; 2 — ДМФ; 3 — ЗМ; 4 — пластификатор отсутствует; б — в СКИ-3 введено ЗМ, а в СКН-40 введены: 1 — ЗМ; 2 — ДМФ; 3 — пластификатор отсутствует; в — в СКИ-3 введен ДМФ, в СКН-40 пластификатор отсутствует; г — в СКИ-3 пластификатор отсутствует, а в СКН-40 введены: 1 — ВМ; 2 — ДМФ; 3 — ЗМ

ВМ в оба каучука, то это объясняется тем, что ВМ не удалось ввести в СКН-40 в количестве 4 %. То же количество ВМ содержалось и в СКИ-3, а этого количества недостаточно для увеличения адгезии, что видно из кривых 2—4 на рис. 3.

Другой характерной особенностью результатов является наличие экстремальных точек на зависимости адгезии от содержания пластификаторов, когда СКИ-3, содержащий ЗМ, дублировали с СКН-40, не содержащим пластификатора (рис. 3, б, кривая 3), или содержащим также ЗМ

(рис. 3, б, кривая 1). Отметим и тот любопытный факт, что даже в случае, когда дублируемые полимеры содержали пластификаторы, совместимые с ними, но не совместимые друг с другом (ср. рис. 2 с кривой 2 на рис. 3, а), это приводило также к образованию достаточно прочного адгезионного шва.

Известны случаи немонотонного изменения адгезии с изменением содержания пластификатора. Так, Козлов с сотрудниками [3], изучая зависимость прочности связи с алюминием пластифицированного хлорированного поливинилхлорида, обнаружил, что адгезия полимера к металлу с ростом содержания плохо совместимого с ним пластификатора проходит через максимум, резко падает, а затем снова возрастает. Авторы объясняли это межструктурной пластификацией и увеличением подвижности ассоциатов макромолекул. Такое объяснение неприменимо к нашему случаю по двум причинам. Во-первых, межструктурная пластификация наблюдается, как правило, при малом содержании пластификатора, порядка нескольких десятых или сотых долей процента, причем лишь в случае введения пластификатора, плохо совместимого с полимером. Мы меняли дозировку пластификатора в пределах, значительно превышающих указанные, и кроме того, адгезия увеличивается даже в случае введения ЗМ в оба полимера (рис. 3, б, кривая 1), хотя ЗМ хорошо совмещается с каучуками и не может приводить к межструктурной пластификации. Во-вторых, маловероятно, что подвижность ассоциатов макромолекул может возрасти в результате пластификации настолько, что они самопроизвольно (без всякого механического воздействия извне) будут перемещаться в процессе взаимодиффузии на границе раздела полимеров. Можно думать, что наличие максимумов на кривой зависимости адгезии от количества пластификатора является результатом наложения различных эффектов, таких как увеличение подвижности сегментов при пластификации, увеличение глубины взаимопроникновения сегментов на границе раздела, ослабление адгезионного соединения в результате действия пластификатора, снижение когезионной прочности и т. д. Эффект немонотонности указанной зависимости наблюдается только тогда, когда ЗМ содержится либо только в СКИ-3, либо в обоих каучуках (рис. 3, б, кривые 3 и 1).

Увеличение значений адгезии при введении пластификатора в менее вязкий СКИ-3 можно объяснить следующим образом. При введении пластификатора в полимер на вальцах пластификатор равномерно диспергируется в массе полимера. Можно думать, что пластификатор способствует разрушению ассоциатов макромолекул. Молекулы пластификатора вне зависимости от сродства к полимеру под действием сдвиговых деформаций диспергируются как в самих ассоциатах, так и в промежутках между ними, что препятствует восстановлению ассоциатов, разрушенных при вальцевании.

Наличие спектра времен релаксации в полимерах показывает, что подвижность сегментов макромолекул неодинакова. Можно думать, что сегменты, входящие в ассоциат, имеют подвижность гораздо меньшую, чем те, которые в ассоциат в данный момент не входят. Пластификаторы, способствующие разрушению ассоциатов, увеличивают подвижность сегментов в полимере, а также, что в данном случае более важно, увеличивают количество сегментов, не входящих в ассоциат и потенциально способных поэтому продиффундировать в другой полимер.

Ранее уже указывалось [4], что большинство полимеров совместимо на уровне их сегментов, и только большой молекулярный вес является причиной, ограничивающей взаимодиффузию на границе раздела полимеров. По-видимому, наряду с большим молекулярным весом, наличие ассоциатов также препятствует совмещению полимеров и ограничивает глубину взаимодиффузии на границе их раздела. Если бы можно было получить «бессструктурный» полимер, т. е. полимер, не содержащий ас-

социатов, то способность его к совмещению с другими полимерами, а также способность к взаимодиффузии на межфазной границе полимер — полимер была бы гораздо большей. В паре исследованных нами полимеров СКИ-3 — СКН-40 именно стереорегулярный каучук, каким является СКИ-3, в наибольшей степени характеризуется развитием надмолекулярных структур. СКН-40 структурирован в меньшей степени, ассоциация макромолекул здесь затруднена тем, что в состав полимера входят почти равные количества мономеров, отличающихся по конфигурации и интенсивности межмолекулярного взаимодействия. Это дает основания думать, что пластификатор в первую очередь разрушает хорошо организованные ассоциаты макромолекул СКИ-3 и создает предпосылки к совмещению полимеров на границе раздела и образованию значительного по толщине диффузного слоя, что ведет к большим значениям адгезии на границе раздела этих двух каучуков, сильно отличающихся по полярности.

Учитывая, что даже малые добавки низкомолекулярных веществ могут оказывать значительное влияние на совместимость полимеров в растворе [5], это влияние будет проявляться и в случае смеси полимеров в блоке. Сольватация сегментов макромолекул введенными пластификаторами должна оказывать воздействие на формирование переходного слоя, т. е. на квазирастворимость сегментов в межфазном слое. Пластификатор, таким образом, может влиять на формирование адгезионного соединения за счет изменения энергии взаимодействия сегментов в межфазном слое.

Приведенное объяснение наблюдавшихся закономерностей не является, по-видимому, единственным возможным. Оно, однако, позволяет наметить пути дальнейшего исследования влияния пластификаторов на совместимость полимеров и их адгезию друг к другу.

Выводы

1. Изучено влияние пластификаторов на адгезию *cis*-полиизопренового каучука СКИ-3 и бутадиенинитрильного каучука СКН-40 друг к другу.

2. Введение пластификатора в более жесткий СКН-40 не влияет на прочность связи каучук — каучук. Введение же пластификатора в СКИ-3 заметно увеличивает прочность связи.

3. Обнаружено немонотонное изменение прочности связи каучук — каучук при изменении содержания в каучуках зеленого масла — пластификатора, который хорошо совместим с обоими каучуками.

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

Поступила в редакцию
30 IX 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. С. С. Воюцкий, В. Л. Вакула, Успехи химии, 33, 205, 1964.
2. Ю. С. Малошук, В. Г. Раевский, А. А. Семенихина, С. С. Воюцкий, Механика полимеров, 1965, 15, № 2.
3. Н. Я. Грибкова, П. В. Козлов, С. В. Якубович, Высокомолек. соед., 7, 751, 1965.
4. В. Н. Кулезнев, Б. А. Догадкин, В. Д. Клыкова, Коллоидн. ж., 30, 255, 1968.
5. В. Н. Кулезнев, К. М. Игошева, Коллоидн. ж., 24, 306, 1962.

THE INFLUENCE OF PLASTICIZERS ON THE ADHESION OF INCOMPATIBLE POLYMERS

V. N. Kuleznev, Yu. S. Maloshuk, G. I. Grigoryan, B. A. Dogadkin
Summary

The influence of low molecular weight plasticizers on the adhesion of two incompatible rubbers-*cis*-polyisoprene (СКИ-3) and polybutadienenitrile (СКН-4) to each other was studied. It was shown that plasticizing of СКН-40 does not influence to a great extent the adhesive strength while he plasticizing of СКИ-3 increases the adhesive strength greatly.