

УДК 541.64 : 547.322

© 1991 г. Л. М. Притыкин, О. В. Лакиза, Г. А. Ниазашвили,  
 В. Б. Кармазин, Н. В. Климентова, К. А. Магер,  
 И. А. Туторский, В. Л. Вакула

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОСТАВА  
 СОПОЛИМЕРОВ 1,1,2-ТРИХЛОРБУТАДИЕНА-1,3  
 С ЭТИЛ- И АЛЛИЛ- $\alpha$ -ЦИАНАКРИЛАТАМИ  
 НА ИХ АДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА**

С целью выявления связи между составом сополимеров 1,1,2-трихлорбутадиена-1,3 с этил- и аллил- $\alpha$ -цианакрилатами и их адгезионными свойствами предложены методы расчета характеристик, чувствительных к изменению последних, а также введен новый обобщенный безразмерный параметр. Полученные результаты сопоставлены с данными по прочности адгезионных соединений литьевых ПУ со сплавом алюминия. Использованные характеристики позволяют интерпретировать закономерности изменения адгезионных свойств сополимеров с их составом. Химическая природа цианакрилатного сомономера изменяет энергию межфазного взаимодействия, а его концентрация – гибкость макромолекул адгезивов, определяющую интенсивность контактирования с субстратом.

Поли-1,1,2-трихлорбутадиен-1,3 (ПТХБ) принадлежит к числу наиболее перспективных адгезивов для крепления резин друг к другу и к металлам. Мощный резерв роста эффективности его применения состоит в переходе к сополимерам [1, 2], прежде всего с соединениями, обладающими собственными высокими адгезионными характеристиками, например с  $\alpha$ -цианакрилатами (ЦА) [2–5]. Ввиду различия в механизмах полимеризации ТХБ и ЦА выявление влияния состава на адгезионные свойства сополимеров на обычно привлекаемой эмпирической основе принципиально затруднено. Существенно более корректные оценки должны базироваться, очевидно, на обобщенных представлениях об адгезии [6], рассматривающих процессы межфазного взаимодействия в двух различных, но связанных аспектах – термодинамическом и молекулярно-кинетическом [6, 7]. Настоящее сообщение посвящено последовательному использованию и развитию этих положений применительно к исследованию взаимосвязи между составом и адгезионными свойствами сополимеров ТХБ с ЦА.

1,1,2-Трихлорбутадиен-1,3 с  $T_{кип}=305$  К/665 Па,  $d_{20}^4=1,3745$  г/см<sup>3</sup> и  $n_D^{20}=1,5345$  синтезирован известным способом [8]. Сомономерами служили полученные согласно методике [9] этил- (ЭЦА) и аллил- $\alpha$ -цианакрилаты (АЦА) с  $T_{кип}=339$  К/399 Па и 347 К/532 Па,  $d_{20}^4=1,0921$  и 1,066 г/см<sup>3</sup>, а также  $n_D^{20}=1,4385$  и 1,4586 соответственно. Сополимеризацию осуществляли по радикальному механизму [3]. Растворы образующихся сополимеров ТХБ – ЭЦА и ТХБ – АЦА использовали как адгезивы для крепления литьевых ПУ на основе олигодиендиола к сплаву алюминия Д16 по методике работы [5]. Прочность адгезионных соединений характеризовали сопротивлением отслаиванию  $P_o$  (ГОСТ 411-77).

В основе термодинамического подхода к оценке адгезионных свойств конденсированных фаз, как известно [7, 10], лежит учет прежде всего их поверхностной энергии  $\sigma$ . Для расчета этого параметра наиболее целесообразно привлечение рефрактометрического метода [11], поскольку он приводит к результатам, минимально отличающимся от экспериментальных данных для широкого круга полимеров, в том числе для полициана-

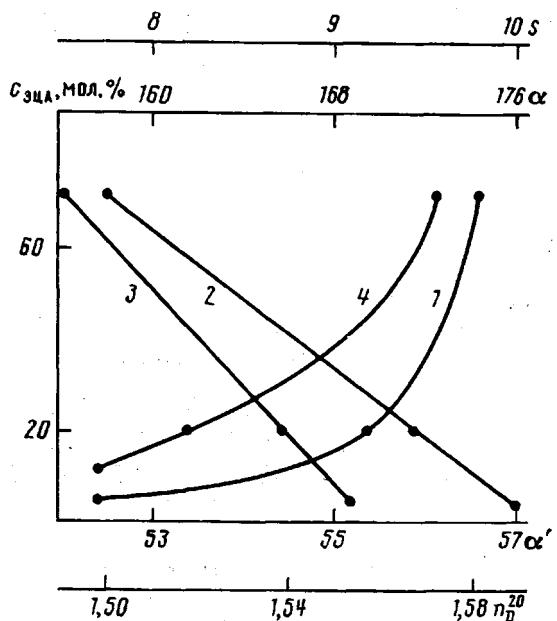


Рис. 1. Зависимости показателя преломления (1), безразмерного (2) и условного (3) адгезионных обобщенных параметров, а также равновесной гибкости макромолекулярных цепей (4) сополимеров ТХБ – ЭЦА от их состава

крилатов [12]. Согласно работе [11],

$$\sigma = K_0^{-1/4} A^{-1/3} (E^*)^{1/4} \left[ \frac{n_D^2 - 1}{R(n_D^2 + 2)} \right]^{1/4}, \quad (1)$$

где  $n_D$  – показатель преломления,  $R$  – рефракция,  $E^*$  – эффективная энергия когезии,  $A$  – коэффициент уравнения Гильдебранда,  $K_0$  – коэффициент мольной упаковки. Величины  $K_0$  и  $A$  определяются физическим состоянием и структурой полимера [11, 13, 14], значения  $R$  и  $E^*$  находят по аддитивной схеме<sup>1</sup> суммированием соответствующих инкрементов  $\Delta R$  [15] и  $\Delta E^*$  [16]. Следовательно, данный метод может быть использован при условии наличия влияния состава исследуемых сополимеров на одну лишь величину  $n_D$ . Как следует из рис. 1, рост концентрации этил-α-цианакрилатных фрагментов  $c_{\text{ECA}}$  в продуктах ТХБ – ЭЦА приводит к подчиняющемуся линейному закону уменьшению показателей их преломления. Отсюда ясна возможность определения значений  $\sigma$  указанных сополимеров из уравнения (1).

Исходные данные для этого и последующих вычислений приведены в таблице.

Основные физико-химические характеристики ТХБ и ЭЦА и ряда их сополимеров

с <sub>ЭЦА</sub> , %	$n_D^{20}$	$R$ , см <sup>3</sup>	$E^*$	$E^s$
			кДж/моль	кДж/моль
0	–	33,927	23,4	162,0
5	1,5891	32,991	22,3	202,6
20	1,5692	32,689	20,2	176,1
73	1,4981	31,620	20,9	156,9
100	–	31,075	27,0	248,2

<sup>1</sup> Пути расчета этих параметров применительно к сополимерам указаны в работе [11].

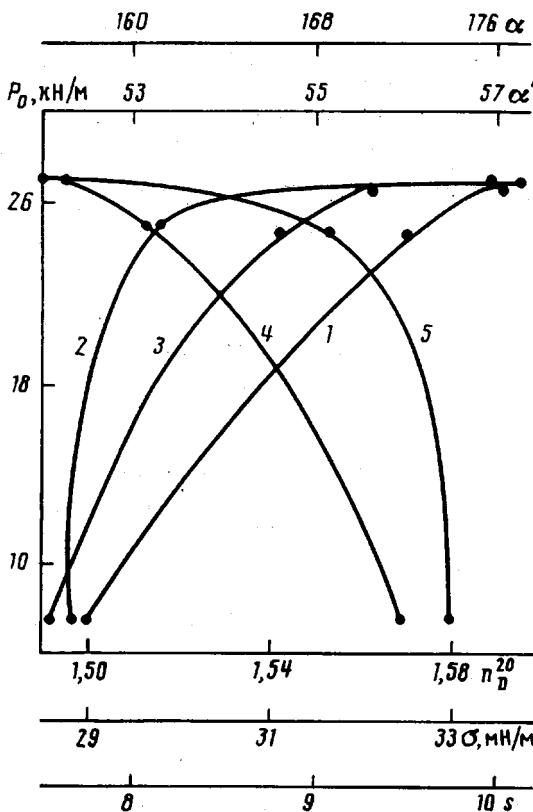


Рис. 2. Зависимость сопротивления отслаиванию адгезионных соединений сплава алюминия Д 16 с литьевым ПУ на основе олигодиендиола от поверхностной энергии (1), показателя преломления (2), условного (3) и безразмерного (4) адгезионных обобщенных параметров, а также равновесной гибкости макромолекулярных цепей (5) адгезивов ТХБ – ЭЦА

В согласии с исходными представлениями [7, 10] величины  $\sigma$  и  $P_0$  связаны монотонной зависимостью (рис. 2). Весьма важен факт наличия плато на рис. 2 (кривая 1). Действительно, если функция  $P_0(n_D)$  близка к линейной (рис. 2) и, следовательно, прогнозирование адгезионной способности сополимеров только по значениям показателей преломления недостаточно информативно, то переход к гораздо более объективному параметру – поверхностной энергии позволяет выявить предельную концентрацию ЦА, сверх которой состав продуктов ТХБ – ЦА практически не сказвается на их адгезионных свойствах.

С целью рассмотрения причины обнаруженного эффекта следует учесть вклад энергии не только поверхности, но и когезии сополимеров, поскольку в термодинамическом плане существенно как растекание адгезивов, так и препятствующее ему стягивание последних в капли [17]. Для оценки одновременного влияния обоих названных факторов ранее [17, 18] предложен комплексный параметр

$$\alpha = K_0 A^{1/3} \delta^{-1/3} \left[ \frac{R(n_D^2 - 1)}{n_D^2 + 2} \right]^{1/2}, \quad (2)$$

где  $\delta$  – параметр растворимости. Однако по определению

$$\alpha = E^*/\sigma \quad (3)$$

он не безразмерен. В результате по величинам  $\alpha$  оказывается возможным установить лишь общую тенденцию изменения адгезионных характеристик сополимеров ТХБ – ЭЦА с их составом (рис. 2, кривая 3), но не оптимальную концентрацию  $c_{\text{ЭЦА}}$ . Эта величина определяется, по нашему мнению,

нию, развитием прежде всего второго из названных процессов («стягиванием») вследствие объемного сопротивления в фазе адгезива, лимитирующего неограниченное растекание жидкости, т. е. превалированием вклада  $E^*$  над  $\sigma$ . Для подтверждения справедливости такого предположения необходима замена параметра  $\alpha$  существенно более информативным его безразмерным аналогом.

Требуемый переход осуществим в рамках теории подобия. Поскольку в основе формулы (2) лежит отношение (3), то с учетом определения [16]

$$E^* = \delta^2 V \quad (4)$$

( $V$  – мольный объем повторяющегося звена), условие безразмерности соблюдается, если формулу (3) переписать в виде

$$\alpha' = c_\alpha \frac{\delta^2 E^*}{\sigma^3}, \quad (5)$$

где коэффициент  $c_\alpha = 0,122$  благодаря выражению всех входящих в формулу (5) величин в единицах СИ, обеспечивает безразмерность искомого критерия. Записав рефрактометрическую зависимость когезионных характеристик в известной форме [19]

$$\frac{n_d^2 - 1}{n_d^2 + 2} = K_0 \frac{\delta^2 R}{E^*}, \quad (6)$$

и, подставив выражения (1) и (6) в формулу (5), в итоге получаем

$$\alpha' = c_\alpha K_0^{1/2} A' \left[ \frac{R(n_d^2 + 2)}{E^*(n_d^2 - 1)} \right]^{1/2} \quad (7)$$

Конечная формула (7) отличается кроме этого от выражения (2) также наличием всего лишь одного экспериментального параметра – показателя преломления. Отсюда (учитывая, в частности, характер зависимости, изображенной на рис. 1, кривая 1) оценка адгезионных свойств высокомолекулярных соединений по значениям  $\alpha'$  должна быть более объективной, чем по величинам  $\alpha$ .

Действительно, для исследуемых сополимеров ТХБ – ЭЦА  $\alpha'$  (рис. 1, кривая 2) гораздо отчетливее учитывает изменение  $c_{\text{ЭЦА}}$ , чем  $\alpha$  (рис. 1, кривая 3). Как следствие, кривая 4 на рис. 2 в отличие от кривой 3 на рис. 2 характеризуется наличием платообразного участка, что свидетельствует о большем учете с помощью введенного параметра  $\alpha'$  влияния состава сополимеров на прочность получаемых с их помощью адгезионных соединений. Обращает на себя внимание полное совпадение вертикальных координат точек перегиба зависимостей, изображенных на рис. 2 (кривые 1 и 4). Этот факт позволяет считать, что решающее значение для изменения адгезионных свойств изученных сополимеров с их составом имеют именно термодинамические причины лимитирования процесса растекания адгезива и, следовательно, формирования площади межфазного контакта с субстратом.

Для выявления конкретного механизма такого явления необходимо рассмотреть соответствующие закономерности в терминах второго из базовых аспектов адгезии – молекулярно-кинетического. В его рамках ключевое значение, как известно [7], имеет равновесная гибкость макромолекулярных цепей, оцениваемая числом  $s$  повторяющихся звеньев в сегментах. Соблюдая единство с изложенными выше количественными подходами, эту величину следует выразить в форме отношения эффективных энергий когезии сегмента и повторяющегося звена [20]:

$$s = E^*/E^* \quad (8)$$

Однако расчет значения  $s$  только по инкрементам  $\Delta E_i^*$  [16] и  $\Delta E_i^s$  [21] возможен лишь для гомополимеров, пусть и сложного состава [22]. С целью распространения этого метода на сополимеры необходимо учесть неаддитивность изменения с составом объектов параметров их растворимости [23], входящих в формулу (4). Тогда закономерен переход от обычно

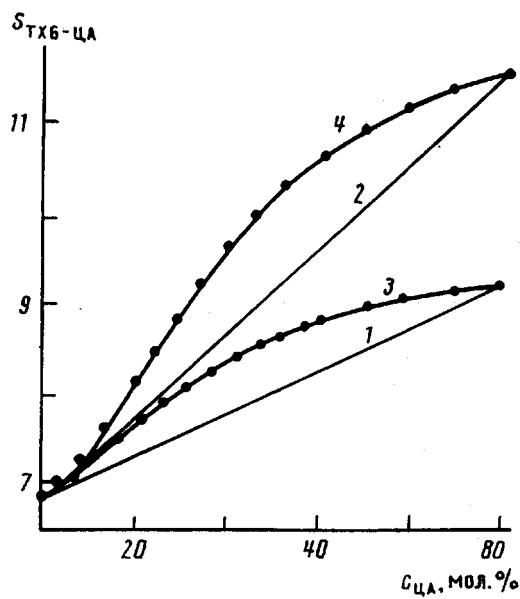


Рис. 3. Зависимость равновесной гибкости макромолекулярных цепей сополимеров ТХБ с ЭЦА (1 и 3) и АЦА (2, 4) от их состава, рассчитанной по аддитивной (1, 2) и неаддитивной схемам (3, 4)

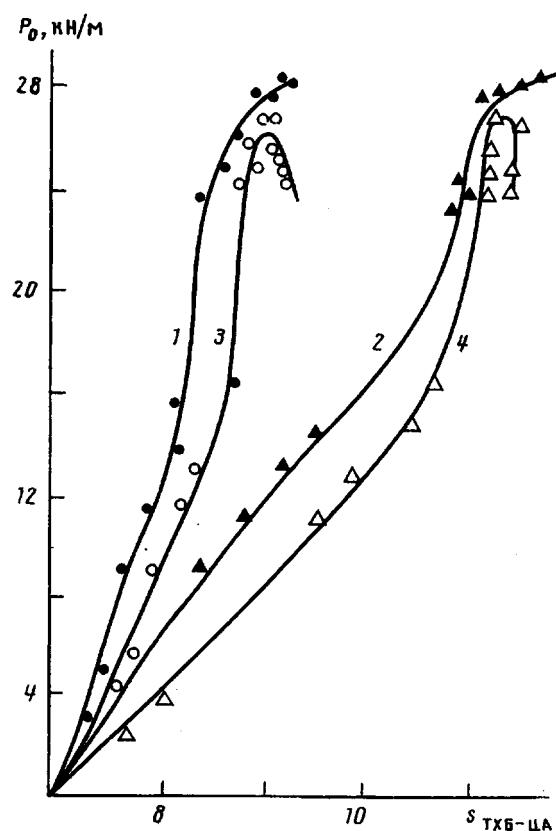


Рис. 4. Зависимость сопротивления отслаиванию адгезионных соединений сплава алюминия Д 16 с литьевым ПУ на основе олигодиендиола от равновесной гибкости макромолекулярных цепей адгезивов ТХБ – ЭЦА (1, 3) и ТХБ – АЦА (2, 4), рассчитанной по аддитивной (1, 2) и неаддитивной схемам (3, 4)

используемой аддитивной [24] к немонотонной функции  $s_{\text{ТХБ-ЦА}}$  ( $s_{\text{ТХБ}}$ ,  $s_{\text{ЦА}}$ ) [25].

Действительно, вряд ли можно ожидать строго линейного изменения равновесной гибкости цепей исследуемых сополимеров с ростом  $c_{\text{ЦА}}$  (рис. 3, кривые 1 и 2); неаддитивные зависимости, исходя из общих соображений, гораздо более реальны (кривые 3 и 4). Целесообразность привлечения именно такого подхода ясна из данных рис. 4. Они свидетельствуют о том, что в отличие от кривых 1 и 2, построенных по известной формуле [24], согласующийся с экспериментальными результатами [26] экстремальный характер имеют как раз кривые 3 и 4. Более того, именно выявленные проведенными расчетами максимумы значений  $s$  для адгезивов отвечают предельным прочностям склеек, следующим из рис. 2 (кривые 1 и 4), когда в качестве адгезионно-чувствительных характеристик объектов использованы параметры иного — термодинамического происхождения. Отсюда следует, что по рассчитанным величинам равновесной гибкости макромолекулярных цепей оказывается возможным надежно оценить влияние состава исследуемых продуктов на их адгезионные свойства.

Особенно существен этот вывод для сополимеров, в которых  $s_{\text{ТХБ}} \gg s_{\text{ЦА}}$  (обусловливая необходимость привлечения неаддитивной функции [27] для расчета параметра  $s_{\text{ТХБ-ЦА}}$ ), поскольку именно они наиболее эффективны как адгезивы<sup>2</sup>. В этой области состава влияние  $s_{\text{ТХБ-ЦА}}$  на прочность адгезионных соединений имеет тот же характер, что и  $\alpha'$  (рис. 2). Однако в данной связи важнее указать на линейность функции  $s_{\text{ТХБ-ЦА}}(c_{\text{ЦА}})$  (рис. 1, кривая 4). Этот факт непосредственно свидетельствует об обусловленности изменения адгезионных свойств ТХБ — ЦА сополимеров именно равновесной гибкостью их макромолекулярных цепей.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гинзбург Л. В., Медведева А. М., Польсман Г. С., Кузьминский А. С. А. с. 286846 СССР // Б. И. 1970. № 34.
2. Гололобов Ю. Г., Климентова Н. В., Магер К. А., Супрун А. П., Петровский П. В., Полякова А. М., Машляковский Л. Н., Прорубщиков А. Ю., Комарова Л. И., Казанцева В. В. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 11. С. 2367.
3. Полякова А. М., Супрун А. П., Климентова Н. В., Магер К. А., Сусакина Т. И., Сотникова М. А. // Пласт. массы. 1985. № 6. С. 13.
4. Притыкин Л. М., Кардашов Д. А., Вакула В. Л. Мономерные клеи. М., 1988. С. 91.
5. Лакиза О. В., Ниазашвили Г. А., Климентова Н. В. // Новые клеи, технология склеивания и области применения. М., 1989. С. 82.
6. Притыкин Л. М., Вакула В. Л. // Химическая энциклопедия. Т. 1. М., 1988. С. 31.
7. Вакула В. Л., Притыкин Л. М. Физическая химия полимеров. М., 1984. 224 с.
8. Matsuda T., Yumoto T. // Bull. Chem. Soc. 1967. V. 40. № 8. P. 1991.
9. Коршак В. В., Полякова А. М., Магер К. А., Семянцев В. Н. А. с. 696013 СССР // Б. И. 1979. № 41.
10. Pritykin L. M., Wakula W. L. // Adhäsion. 1983. В. 27. № 12. S. 14.
11. Притыкин Л. М. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 4. С. 757.
12. Притыкин Л. М., Вакула В. Л., Кардашов Д. А., Полякова А. М., Коршак В. В. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 304. № 2. С. 390.
13. Слонимский Г. Л., Аскадский А. А., Китайгородский А. И. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 3. С. 494.
14. Pritykin L. M. // J. Colloid Interface Sci. 1986. V. 112. № 2. P. 539.
15. Иоффе Б. В. Рефрактометрические методы химии. Л., 1974. С. 339.
16. Аскадский А. А., Колмакова Л. К., Тагер А. А., Слонимский Г. Л., Коршак В. В. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 5. С. 1004.
17. Притыкин Л. М., Демиденко Л. Г. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 2. С. 89.
18. Pritykin L. M. // Intern. Adhesion Conf. London. 1984. Р. 11.1.
19. Аскадский А. А., Прозорова С. Н., Слонимский Г. Л. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 3. С. 636.
20. Притыкин Л. М., Аскадский А. А., Гальперн Е. Г., Коршак В. В. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 273. № 6. С. 1424.
21. Притыкин Л. М., Аскадский А. А., Гальперн Е. Г., Коршак В. В. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 1. С. 24.
22. Притыкин Л. М., Аскадский А. А., Коршак В. В. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 8. С. 1663.

<sup>2</sup> Аналогичные закономерности ранее [25–27] установлены для ряда сополимеров иной химической природы.

23. Притыкин Л. М., Зюзь В. Т., Онушко А. И. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25 № 4. С. 274.
24. Цвегков В. Н. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 10. С. 2471.
25. Pritykin L. M. // 31st IUPAC Macromolec. Symp. Merseburg, 1987. Pt. IV. P. 57.
26. Лакиза О. В., Притыкин Л. М., Ниазашвили Г. А., Кармазин В. Б., Климентова Н. В., Мажер К. А., Туторский И. А., Вакула В. Л. // Адгезионные соединения в машиностроении. Рига, 1989. С. 85.
27. Притыкин Л. М. // Вопр. химии. и хим. технологии. 1987. № 85. С. 78.

Научно-исследовательский институт  
шинной промышленности

Поступила в редакцию  
11.06.90

L. M. Pritykin, O. V. Lakiza, G. A. Niazashvili,  
V. B. Karmazin, N. V. Klimentova, K. A. Mager,  
I. A. Tutorskii, V. L. Vakula

**STUDY OF THE EFFECT OF THE COMPOSITION  
OF COPOLYMERS OF 1,1,2-TRICHLOROBUTADIENE-1,3  
WITH ETHYL- AND ALLYL- $\alpha$ -CYANACRYLATES  
ON THEIR ADHESIONAL PROPERTIES**

**S u m m a r y**

The correlation between the composition of copolymers of 1,1,2-trichlorobutadiene-1,3 with ethyl- and allyl- $\alpha$ -cyanacrylates and their adhesional properties has been detected using the methods of the calculation of characteristics sensitive to the change of these properties, and the new generalized dimensionless parameter has been introduced. The obtained results are compared with the data on the strength of adhesional compounds of molded PU with the aluminium alloy. The proposed characteristics permit to interpret the regularities of the change of adhesional properties of copolymers with their composition. The chemical nature of the cyanacrylate comonomer changes the energy of interphase interaction, while its concentration is related with the flexibility of adhesives macromolecules affecting the intensity of the contact with a substrate.