

УДК 678.7:677.494.675:539.612.001

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

С. С. ВОЮЦКИЙ, Ю. Д. КУПЦОВ, Ю. С. МАЛОШУК

О ПРИЧИНАХ АДГЕЗИИ ПОЛИМЕРА К ПОЛИМЕРУ

(Представлено академиком Я. К. Сыркиным 24 III 1971)

В последнее время все очевиднее становится невозможность объяснения всех явлений, связанных с адгезией полимеров друг к другу, с какой-либо одной точки зрения. В настоящем сообщении приведены некоторые данные, указывающие на роль диффузионных процессов и молекулярных взаимодействий в случае адгезии эластомеров к полимерным субстратам, отличающимся по известному параметру растворимости δ , представляющему собой квадратный корень из плотности энергии когезии ⁽¹⁾. Как известно, близость значений параметра δ , имеющего размерность $(\text{кал}/\text{см}^3)^{1/2}$, может приблизительно служить указанием на совместимость полимеров.

В качестве адгезива в работе были использованы армированные гканью пленки неполярного полиизобутилена (ПИБ-200; $\delta = 8$) и относительно полярного хлоропренового каучука (наирит А; $\delta = 9,3$). Субстратами служили пленки жесткоцепных полимеров: политетрафторэтилена (ПТФЭ, $\delta = 6,2$); полиэтилена (ПЭ, $\delta = 7,8$); полипропилена (ПП, $\delta = 7,9$); полистирола (ПС, $\delta = 9,1$); полиметилметакрилата (ПММА, $\delta = 9,4$); поликарбоната (ПК, $\delta = 9,5$); полиуретана (ПУ, $\delta = 10,0$); полиэтилентерефталата (ПЭТФ, $\delta = 10,7$); поливинилового

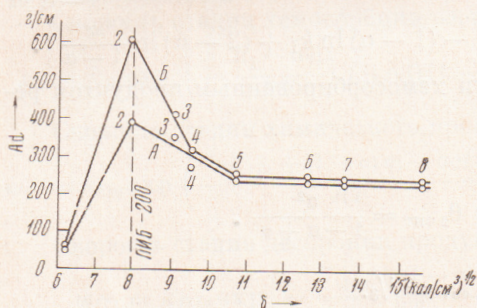


Рис. 1. Зависимость адгезии ПИБ-200 к субстрату от параметра растворимости субстрата: А — адгезионные соединения, полученные при 100°; Б — соединения, полученные при 150°. 1 — ПТФЭ, 2 — ПП, 3 — ПС, 4 — ПК, 5 — ПЭТФ, 6 — ПВС, 7 — ТАЦ, 8 — ГЦ

го спирта (ПВС, $\delta = 12,6$); полиамида (ПА, $\delta = 13,6$); триацетилцеллюлозы (ТАЦ, $\delta = 13,6$); нитроцеллюлозы (НЦ, $\delta = 14,8$); гидратцеллюлозы (ГЦ, $\delta = 15,6$); значения параметров δ были заимствованы из работы ⁽²⁾.

Пленки ПИБ-200 приводили в контакт с пленками субстратов в прессе под достаточно большим давлением при продолжительности контакта 20 мин. и температурах 100 и 150°. Адгезионные соединения в случае наирита А получали при тех же условиях и температуре контакта 100°.

Адгезионную прочность полученных соединений оценивали по величине расслаивающего усилия, определенного на универсальной разрывной машине РУМ-62 при скорости раздвижения зажимов 200 мм/мин. Расслаивание производили при 20°.

На рис. 1 показана зависимость адгезии ПИБ-200 к различным субстратам. Как можно видеть, максимальная прочность адгезионных соединений наблюдается тогда, когда значения параметра δ субстратов близки к δ адгезива. В работах ⁽³⁻⁵⁾ также было показано, что максимальная адгезия полимера к полимеру достигается в том случае, когда их параметры близки

по величине. Это указывает на роль совместимости и диффузионных явлений при образовании прочных соединений между полимерами. Роль диффузии, как это видно из рис. 1, подтверждается и значительным возрастанием адгезии с повышением температуры контакта в области близких друг к другу значений параметров δ адгезива и субстрата (ПП, ПС, ПК). Следует заметить, что при температурах контакта выше 150° в случае ПИБ-200 и полипропилена наблюдалось уже когезионное разрушение адгезионного соединения, что указывает на образование в этих условиях между полимерами весьма прочной связи в результате глубокого взаимопроникновения молекул.

Интересно, что адгезия ПИБ-200 к полярным полимерам (ПЭТФ, ПВС, ТАЦ, ГЦ) практически одинакова и не зависит от температуры контакта. Это можно объяснить неполярностью молекул адгезива, исключаяющей взаимодействие диполь — диполь. Участвующие в установлении адгезионной связи дисперсионные силы и индукционные силы, обусловленные поляризацией неполярных молекул адгезива под влиянием полярного субстрата, очевидно, слишком малы для того, чтобы обеспечить прочную адгезионную связь. Объяснить уменьшение адгезии с увеличением полярности субстрата плохим смачиванием нельзя, так как известно, что неполярные жидкости прекрасно смачивают как неполярные, так и полярные поверхности.

На рис. 2 показана зависимость адгезии наирита А к тем же полимерным субстратам от величины их параметра δ . Как видно, наибольшие значения адгезии наирита А наблюдаются к ПС, ПММА, ПК и ПУ. В случае ПУ наблюдалось даже когезионное разрушение адгезионного соединения (отмечено на рис. 2 кружком со стрелкой), что можно объяснить высокой подвижностью молекулярных цепей ПУ при 100° .

Сравнивая кривые рис. 1 и рис. 2, можно видеть, что максимальные значения адгезии, соответствующие близости параметров полимеров и отвечающие одинаковым условиям контакта, гораздо выше для наирита А, чем для ПИБ-200. Это можно объяснить, вероятно, тем, что у макромолекул полиизобутилена имеется множество метильных боковых групп, что сильно затрудняет диффузию.

Из рис. 2 также следует, что адгезия между полимерами, параметры δ которых сильно отличаются от δ наирита А, заметно возрастает с ростом δ субстрата. В этом случае диффузия на границе контакта полимеров затруднена и адгезия будет обеспечиваться либо локальной совместимостью ⁽⁶⁾, либо молекулярным взаимодействием на границе контакта. Учитывая плотную упаковку молекул в применяемых для работы субстратах, второе предположение кажется более вероятным. Сравнительно высокие значения адгезии наблюдались также в ряде случаев при адгезии эластомеров к полимерным субстратам, когда возможность диффузии или локального растворения исключалась из-за высокой степени «сшитости» молекул полимера ⁽⁷⁾.

При приведении в контакт полярного наирита А с неполярными субстратами (ПТФЭ, ПЭ, ПП) адгезионная связь образуется за счет дисперсионных и индукционных взаимодействий, так как способность атома хлора обуславливать индукционный эффект велика. Индукционная константа σ Тафта для атома хлора одна из самых больших и, согласно ⁽⁸⁾, равна 2,9.

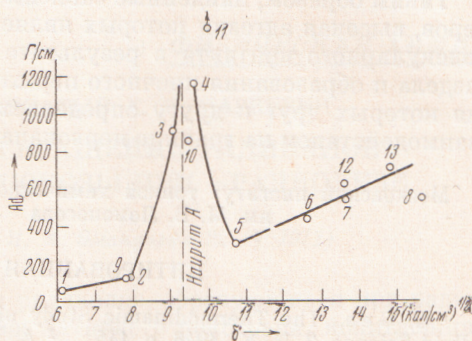


Рис. 2. Зависимость адгезии наирита А к субстрату от параметра растворимости субстрата: 1—8 — обозначения те же, что на рис. 1. 9 — ПЭ, 10 — ПММА, 11 — ПУ, 12 — ПА, 13 — НЦ

В образовании адгезионной связи между напритом А и полярными субстратами ПА, ТАЦ, НЦ, ГЦ, помимо дисперсионных и индукционных сил, принимают участие взаимодействия между полярными группами полимеров, что определяет в этом случае высокие значения адгезии и, главное, объясняет возрастание адгезии с увеличением полярности субстрата.

Таким образом, найденные зависимости позволяют выделить пары полимеров, высокая адгезия которых является следствием увеличения площади молекулярного контакта в результате совмещения полимеров на границе раздела и образования прочного переходного слоя, и пары полимеров, адгезия которых друг к другу определяется главным образом молекулярным взаимодействием на границе первоначального контакта.

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

Поступило
22 III 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ G. Gee, The Thermodynamic Study of Rubber Solutions and Gels *Advances in Colloid Science*, 2, N. Y., 1946, p. 145. ² А. Г. Шварц, Г. М. Ронкин, Пластики и синтетические смолы в резиновых смесях, Сер. Производство шин, резинотехнических и асбестотехнических изделий, М., 1968, стр. 9. ³ Y. Iyengar, D. E. Erickson, *J. Appl. Polymer Sci.*, 11, № 11, 2311 (1967). ⁴ С. М. Ягнятинская, Л. Я. Каплунова и др., *Каучук и резина*, № 11, 35 (1968). ⁵ С. М. Ягнятинская, Л. Я. Каплунова и др., *Изв. высш. учебн. завед., сер. Хим. и хим. технол.*, 12, в. 8, 1126 (1969). ⁶ С. С. Воюцкий, В. Л. Вакула, *Механика полимеров*, 3, 455 (1969). ⁷ В. Г. Раевский, С. С. Воюцкий, *Сборн. тр. проблемных лабораторий вузов по синтезу, химии, физике и технологии полимеров*, М., 1965. ⁸ А. Пальм, *Усп. хим.*, 30, № 9, 1070 (1961).