

В. Е. ГУЛЬ, Т. А. ИВАНЕНКО, Ф. М. МЕДВЕДЕВА

ВЛИЯНИЕ РЕЛАКСАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРОВ НА ИХ АДГЕЗИЮ К КРИСТАЛЛИЧЕСКИМ ПОЛИМЕРНЫМ СУБСТРАТАМ

(Представлено академиком К. А. Андриановым 6 III 1972)

Процесс образования адгезионной связи предполагает наличие эффективного контакта между адгезивом и субстратом, который может достигаться в процессе затекания полимерного адгезива в микронеоднородности субстрата или в результате диффузионного проникновения концов макромолекул через поверхность раздела фаз (¹, ³). В случае, когда субстрат представляет собой стеклообразный или кристаллический полимер, а адгезив находится в вязкотекучем состоянии, протекание микрореологических процессов с последующим установлением контактов между активными группами адгезива и субстрата представляется наиболее вероятным (¹, ², ⁴). Очевидно, что в этом случае значительная роль в установлении адгезионного взаимодействия должна отводиться, как свойствам поверхности субстрата, так и свойствам адгезива, определяющим подвижность его макромолекул.

Сложность выявления эффекта подвижности макромолекул адгезива при адгезионном взаимодействии заключается в трудности варьирования только одного этого фактора при сохранении всех прочих условий постоянными. Обычно варьирование подвижности макромолекул сопровождается изменениями молекулярной массы (м.м.), полярности или других характеристик макромолекул. В настоящей работе была предпринята попытка оценить влияние гибкости макромолекул адгезива на адгезию к кристаллическому полимерному субстрату при условии, что остальные характеристики, влияющие на адгезию, меняются незначительно. Гибкость макромолекул оценивалась подвижностью составляющих ее кинетических элементов, которая, в свою очередь, характеризовалась спектром времен релаксации.

Были исследованы субстрат: пленка полиэтилентерефталата (ПЭТФ); адгезивы: а) растворы ПЭТФ различной м.м. в *m*-крезоле; б) расплавы сополиэфиров терефталевой кислоты (ТФ), этиленгликоля (ЭГ) и диэтилглицоля (ДЭГ) с разным соотношением последних (табл. 1). М.м. ПЭТФ рассчитывались по характеристической вязкости растворов в *m*-крезоле (⁵). М.м. сополиэфиров определялись методом концевых групп по Грилю и Нойе (⁶) и сохранялись на уровне исходного ПЭТФ. Доля звеньев ДЭГТФ в исследуемых сополиэфирах рассчитывалась из спектров я.м.р. по отношению сигналов метиленовых протонов (⁷). Прочность связи между слоями определялась методом отслаивания. Ошибка опыта не превышала 10%. Подвижность макромолекул сополиэфиров оценивалась по максимальному времени релаксации в расплаве (τ_{\max}), приведенному к температуре плавления (⁸).

В качестве объекта исследования была выбрана пара ПЭТФ — ПЭТФ, так как высокое межмолекулярное взаимодействие ПЭТФ давало возможность получить сравнительно высокую адгезию при малых значениях м.м., необходимых для увеличения подвижности макромолекул. Повышая подвижность цепей ПЭТФ путем снижения м.м., полагали, что влияние

увеличения числа концевых сегментов на адгезию незначительно, так как возможность диффузии в высококристаллический ПЭТФ маловероятна.

Представленная на рис. 1а зависимость свидетельствует о том, что снижение м.м. и связанное с этим увеличение подвижности макромолекул адгезива приводит к увеличению адгезии. Незначительная величина максимального значения адгезии (60 г/см) обусловлена тем, что дальнейшее уменьшение м.м. сопровождается также уменьшением когезионной прочности, которое лимитирует прочность адгезионного шва. Следует

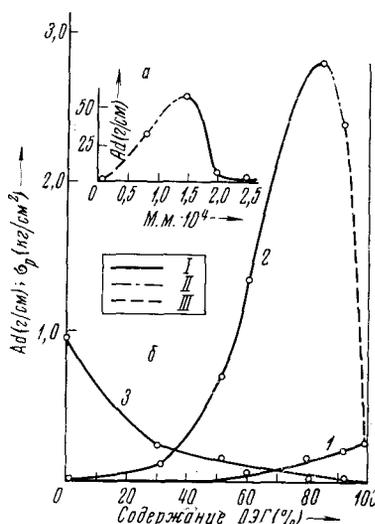


Рис. 1. Зависимости адгезии от молекулярной массы ПЭТФ (а) и адгезионной (1, 2) и когезионной (3) прочности от содержания ДЭГТФ звеньев в цепи сополимера (б). Адгезионный контакт осуществлялся при $t^0_{пл} > t^0 > t^0_c$ (1) или при $t^0 > t^0_{пл}$ (2). I — адгезионное, II — смешанное, III — когезионное разрушение

отметить, что начиная с м.м. < 15000 ПЭТФ не формируется в пленку. При дальнейшем уменьшении молекулярной массы способность к развитию микрореологических процессов (следовательно, и адгезионная прочность) должна возрастать, но склейка рвется при меньших нагрузках из-за потери адгезивом способности образовывать прочную сплошную пленку.

Увеличение подвижности макромолекул ПЭТФ при сохранении достаточной когезионной прочности адгезива достигалось введением в цепь простой эфирной связи. Отсутствие у кислорода заместителей, препятствующих свободному вращению вокруг связи С—О, дает возможность предположить, что введение такой связи увеличит гибкость полимерной цепи. Так как перемещение макромолекул при течении происходит вследствие перемещения сегментов, увеличение гибкости должно сопровождаться увеличением их подвижности в целом. Изменяя соотношения гликолевых компонентов в сополиэфире ТФ — ДЭГ — ЭГ, варьировали количество простых эфирных связей в цепи и тем самым ее гибкость. Кислород простой эфирной связи не склонен к образованию водородных связей⁽⁹⁾. Это дает возможность предположить, что «введение» его в макромолекулу адгезива не окажет значительного влияния на усиление межмолекулярного взаимодействия, и следовательно на увеличение адгезии.

Таблица 1

№№ п. п.	Соотнош. ЭГ и ДЭГ	Т. стекл. °С	Т. пл., °С	t_{max} , сек.
1	100:0	80	265	231
2	68:32	48	130	183
3	48:52	32	110	165
4	14:86	21	80	162
5	7:93	20	70	36,8
6	0:100	20	65	18,3

Из табл. 1 видно, что с увеличением содержания ДЭГТФ звеньев в цепи τ_{\max} сдвигается в область малых времен. Протекание релаксационных процессов с большей скоростью свидетельствует об увеличении подвижности цепной молекулы. Сопоставление с рис. 1б показывает, что с увеличением подвижности макромолекул адгезия резко увеличивается до предела, лимитируемого когезионной прочностью связующего.

Таким образом, в рассмотренном случае увеличение адгезии осуществлялось за счет форсирования микрореологических процессов. Однако увеличение подвижности макромолекул путем одного уменьшения их длины не приводит к желаемому результату вследствие сопровождающего этот процесс уменьшения когезионной прочности. Увеличение же гибкости макромолекулы адгезива вследствие введения в цепь простой эфирной связи, выполняющей роль шарнира, сопровождается существенным увеличением прочности адгезионного шва (до 2800 г/см). Этот прием открывает широкий путь к направленному влиянию на адгезию полимеров.

Московский технологический институт
мясной и молочной промышленности

Поступило
28 II 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- В. Е. Гуль, С. В. Генель, Л. О. Фомина, Механика полимеров, 2, 203 (1970).
² В. Е. Гуль, Л. О. Фомина, Высокомолек. соед., 7, 45 (1966). ³ С. С. Воюцкий, В. Е. Гуль и др., Высокомолек. соед., 4, 285 (1962). ⁴ А. А. Берлин, В. Е. Басин, Основы адгезии полимеров, М., 1969. ⁵ E. Turska-Kusmierz, T. Skwariski, Prace Inst. Wlokennietwa, 11, 49 (1953). ⁶ W. Criel, S. Neue, Faserforsch. und Textiltechnik, 5, 423 (1954). ⁷ T. Harada, N. Ueda, Chem. High. Polym., 22, 247 (1965). ⁸ Д. Ферри, Вязкоупругие свойства полимеров, М., 1963. ⁹ Д. Пиментел, О. Мак-Келлан, Водородная связь, М., 1964.