

ДИФФУЗИОННАЯ ТЕОРИЯ АДГЕЗИИ

С. С. Волоцкий

Склейивание в настоящее время приобрело огромное значение в технике. В резиновом, обувном, бумажном, картонажном, фанерном производстве, при изготовлении заменителей кожи, авиационных и других искусственных материалов склейивание играет весьма существенную роль. Широко распространено применение самых разнообразных kleев и в быту.

При рассмотрении материалов, применяемых в качестве адгезивов, обращает на себя внимание то, что почти все они — полимеры. Для склейивания применяются термоэластические и термореактивные смолы, натуральные смолы, производные целлюлозы, белки, каучуки. Существенно, что хорошо выраженными kleящими свойствами обладают главным образом высокомолекулярные вещества, имеющие вытянутые цепочечные молекулы.

К адгезивам, не являющимся полимерами, можно отнести только такие неорганические вещества, как цементы и припои. Однако образование связи при помощи цементов и припоев происходит по специальному механизму (срастание кристаллов, сваривание), имеющему мало общего с образованием обычного адгезионного шва, и только условно может рассматриваться как склейивание. Что же касается склейивания жидким стеклом, то в настоящее время установлено, что силикат натрия находится в растворах в виде гибких цепочечных полимерных молекул, т. е. представляет собою неорганическое высокомолекулярное вещество [1].

Настоящее сообщение посвящено механизму специфической адгезии полимеров друг к другу. Значение этой проблемы для практики огромно. Адгезия полимеров к металлам нами здесь не рассматривается, так как это особый, вероятно, в большинстве случаев химический процесс; кроме того, автор непосредственно физико-химией приkleивания полимеров к металлам не занимался.

Еще первыми исследователями, работавшими в области склейивания, делались попытки теоретического обобщения полученных результатов [2—6]. Однако значение старых работ для развития теоретических представлений о склейивании полимеров обесценивается тем, что в большинстве из них изучалось соединение поверхностей (дерева, металла, стекла и т. д.) при помощи прослойки жидких или твердых веществ, очень далеких по своей природе от полимеров, какими являются все типичные адгезивы. Кроме того, при испытаниях kleевого соединения на прочность в старых работах обращали мало внимания на тип отрыва. Между тем определение характера отрыва является одним из основных условий правильной оценки адгезии. Наконец, в старых работах авторы пытались связать адгезию со смачиванием и подходили к склейиванию как к термодинамически обратимому явлению, что в принципе неверно.

Заметные успехи в разработке физико-химии адсорбционных явлений были сделаны только в последние годы, когда появились адсорбционная, электрическая и диффузионная теории адгезии полимеров.

Адсорбционная теория рассматривает адгезию как чисто поверхностный процесс, аналогичный адсорбции, и объясняет образование прочной связи между адгезивом и субстратом действием межмолекулярных сил.

На роль адсорбционных явлений в адгезии указывал еще в 1926 г. Банкрофт [2]. Однако полное свое развитие адсорбционная теория адгезии получила в работах Дебройна [7] и Мак Ларена с сотрудниками [8—12].

Согласно Мак Ларену, образование адгезионного шва можно разделить на две стадии.

Первым процессом является миграция больших молекул полимера из раствора при помощи микроброуновского движения к поверхности субстрата. В результате этого полярные группы макромолекулы адгезива приближаются к полярным участкам субстрата. Впрочем, под влиянием давления и в результате понижения вязкости вследствие нагрева, звенья цепи могут приблизиться весьма близко к поверхности и в отсутствие растворителя.

Вторая стадия адгезии — это сорбция. При расстояниях меньших 5 Å между молекулами адгезива и субстрата начинают действовать межмолекулярные силы. Это целый спектр сил, начиная от дисперсионных сил с энергией порядка 10^2 кал/моль и кончая водородными связями с энергией порядка 10^4 кал/моль. Образующиеся связи представляют собою связи диполь — диполь (как, например, в поливинилхлориде), связи диполь — наведенный диполь (как в полистироле) и водородные связи (как в случае адгезии поливинилового спирта к целлюлозе).

Несмотря на широкое распространение адсорбционной теории адгезии за рубежом [13], она имеет ряд слабых мест.

Во-первых, как было показано в работах Дерягина и его сотрудников [14, 15], работа отслаивания пленки адгезива может достигать значений 10^4 — 10^6 эрг/см², в то время как работа, требующаяся на преодоление молекулярных сил, составляет всего 10^2 — 10^3 эрг/см². Иными словами, фактическая работа адгезии на несколько порядков выше той, которую можно было бы ожидать в результате действия молекулярных сил. Попытки объяснить это несоответствие расходом работы на деформацию пленки при отслаивании оказались несостоятельными.

Во-вторых, как установили Дерягин и Кротова [14], работа адгезии зависит от скорости отслаивания пленки адгезива, в то время как работа преодоления молекулярных сил от скорости разъединения молекул зависит не должна.

В-третьих, адсорбционная теория не может объяснить высокой адгезии между неполярными полимерами. Между тем известно, что такие неполярные полимеры как целиозобутилен, натуральный каучук, гуттаперча обладают высокой адгезией к ряду субстратов.

Для объяснения фактов, не укладывающихся в рамки адсорбционной теории, Дерягин и Кротова предложили электрическую теорию адгезии [14]. Согласно этой теории, система адгезив — субстрат отождествляется с конденсатором, обкладками которого служит двойной электрический слой, возникающий при контакте двух различных по природе веществ. При расслаивании склейки или, что то же, раздвижении обкладок конденсатора, возникает разность потенциалов, возрастающая до известного предела, пока не наступит разряд.

При быстром расслаивании заряды не успевают стечь, и высокая начальная плотность зарядов сохраняется вплоть до наступления газового разряда. Это, согласно Дерягину и Кротовой, обеспечивает большие значения работы адгезии, поскольку действие сил притяжения разноименных зарядов преодолевается на сравнительно больших расстояниях.

При медленном расслаивании, в результате частичного удаления зарядов с образующихся поверхностей, работа адгезии, естественно, умень-

шается и этим Дерягин и Кротова объясняют зависимость величины работы адгезии от скорости расслаивания.

На то, что при расслаивании склеек из полимеров могут иметь место электрические явления, указывают электризация образовавшихся поверхностей, наличие в некоторых случаях электрического разряда и электронной эмиссии, уменьшение работы адгезии при облучении расслаиваемой склейки рентгеновскими и γ -лучами, и т. д.

Следует заметить, что взгляд, согласно которому причиной адгезии являются чисто электрические явления, в настоящее время разделяется и некоторыми зарубежными исследователями [16].

И все же одна электрическая теория не может объяснить адгезию полимеров друг к другу.

Во-первых, явления электризации поверхности, газового разряда эмиссии электронов и т. д. не обнаруживаются при расслаивании многих пар полимеров, образующих склейку. В других случаях эти явления обнаруживаются лишь в специфических условиях, между тем как взятые пары полимеров способны прочно связываться даже тогда, когда никаких электрических явлений при расслаивании не наблюдается.

Во-вторых, в случае полимеров, являющихся диэлектриками, трудно допустить переход электронов в сколько-нибудь значительном количестве из одного полимера в другой и создание тем самым достаточно высокой контактной разности потенциалов между адгезивом и субстратом.

В-третьих, как известно, с приближением природы полимеров друг к другу адгезия их всегда возрастает. Если бы все дело сводилось только к образованию двойного электрического слоя, должна была бы наблюдаться обратная зависимость, так как чем ближе по своей природе приводимые в контакт фазы, тем контактная разность потенциалов должна становиться меньше.

В-четвертых, если бы адгезия определялась только возникновением двойного электрического слоя, адгезия между наполненными сажей полимерами была бы невозможна, так как подобные смеси являются хорошими проводниками. Однако хорошо известно, что такие смеси обладают высокой адгезией не только друг к другу, но и к металлам.

Наконец, в-пятых, вулканизация каучуков, как известно, полностью устраивает их адгезионную способность. Это трудно объяснимо с точки зрения электрической теории, поскольку наличие в резине небольшого количества серы не должно существенным образом сказаться на контактном потенциале.

Нами было высказано мнение, что электрическая теория адгезии полимеров друг к другу приложима только к случаю, когда полимеры несоставимы, или, что то же, нерастворимы друг в друге. Если же оба полимера совмещаются, то надо различать два случая — случай, когда высокополимеры неполярны и случай, когда они оба полярны. При образовании связи между неполярными полимерами электрический механизм исключен из-за неспособности таких полимеров быть донорами электронов. Адгезия в этом случае, по нашему мнению, обусловливается переплетением макромолекул поверхностных слоев в результате их взаимодиффузии. При образовании связи между полярными полимерами могут возникать двойные электрические слои, но, если молекулы полимера или их участки способны к интенсивному тепловому движению, будет также происходить сшивание обоих слоев в результате диффузии.

С увеличением времени контакта значение первого механизма будет, конечно, все время падать, а второго — возрастать в результате ликвидации поверхности контакта и возрастания глубины проникновения макромолекул адгезива в субстрат.

К аналогичным выводам пришли и Морозова и Кротова, экспериментально исследовавшие вопрос об относительной роли электрических и диффузионных процессов в явлениях адгезии полимеров.

Согласно диффузионной теории, предложенной автором настоящей статьи [17], а затем экспериментально обоснованной в работах, проведенных совместно с Писаренко и Шаповаловой [18—20], адгезия полимеров, равно как и аутогезия, сводится к диффузии цепочечных молекул или их участков и к образованию в результате этого прочной связи между адгезивом и субстратом. Явление аутогезии достаточно подробно рассмотрено в работах, опубликованных как в отечественной, так и в зарубежной литературе [17, 21—26], и останавливаться на нем здесь нет надобности.

Отличие адгезии от аутогезии состоит лишь в том, что при адгезии происходит диффузия макромолекул двух различных типов, а при аутогезии происходит самодиффузия, т. е. диффундируют одинаковые молекулы.

Существенной особенностью диффузионной теории, отличающей ее от других теорий адгезии, является то, что она исходит из наиболее характерных свойств высокомолекулярных веществ, а именно: из цепочечного строения и гибкости их молекул и из способности последних совершать микроброуновское движение.

Следует заметить, что способностью к диффузии, как правило, обладают молекулы адгезива. Однако если адгезив наносится в виде раствора и субстрат способен набухать или растворяться в этом растворе, может происходить и заметная диффузия молекул субстрата в адгезив. Оба эти процессы приводят к исчезновению границы между фазами и к образованию спайки, представляющей постепенный переход от одного полимера к другому. Таким образом, адгезия, согласно диффузионной теории, представляет собою по существу объемное явление.

Вследствие того, что диффузионная теория предусматривает образование прочного переходного слоя между адгезивом и субстратом, она лишена недостатка адсорбционной теории и легко объясняет несоответствие работы расслаивания работе, требующейся для преодоления молекулярных сил между поверхностью адгезива и субстрата. Диффузионная теория позволяет также объяснить зависимость работы адгезии от скорости расслаивания, исходя из тех же предпосылок, на которых основано объяснение изменения прочности образца полимера при увеличении скорости его разрыва.

Совершенно очевидно, что диффузия молекул одного полимера в другой есть не что иное как явление растворения. На значение взаимной растворимости полимеров для их адгезии впервые указал автор [17], предложивший использовать адгезию полимеров друг к другу как критерий их совместимости. Позднее Дерягин [27], тоже подчеркивавший связь между совместимостью и адгезией, предлагал по совместимости судить об адгезии.

Значение для адгезии взаиморастворимости компонентов, которая в основном определяется соотношением полярностей полимеров [28], вполне согласуется с известным эмпирическим правилом Деброина, согласно которому высокая адгезия возможна только тогда, когда оба полимера либо полярны, либо неполярны, и затруднена в том случае, когда один полимер полярен, а другой — неполярен. В общем случае взаимная растворимость полимеров определяется теплотой их смешения.

Помимо общих соображений, доказывающих правильность диффузионной теории адгезии, имеется ряд экспериментальных фактов и наблюдений, говорящих в ее пользу. Остановимся только на некоторых из них.

Влияние длительности контакта адгезива и субстрата. Влиянию длительности контакта адгезива и субстрата на прочность адгезионного шва до последнего времени придавали мало значения. А между тем как раз эта зависимость служит одним из наиболее существенных доказательств правильности диффузионной теории адгезии.

На рис. 1 приведена типичная кривая, характеризующая изменение адгезии бутадиенакрилонитрильного сополимера СКН-40 к целлофану в зависимости от времени, протекшего с момента изготовления склейки до момента ее расслаивания.

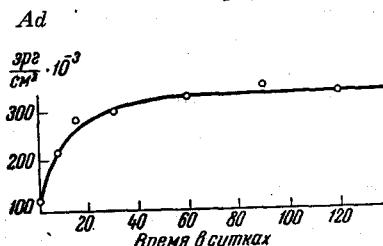


Рис. 1. Изменение адгезии (Ad) сополимера СКН-40 к целлофану в зависимости от времени, прошедшего с момента изготовления склейки до момента расслаивания

Как можно видеть, адгезия полимерного адгезива к высокомолекулярному же субстрату увеличивается во времени сначала быстро, затем все более и более медленно, стремясь к определенному пределу. Ни адсорбционная, ни электрическая теория не могут дать удовлетворительной интерпретации столь характерного увеличения адгезионной прочности во времени. И только диффузионная теория легко объясняет такую зависимость медленным проникновением громоздких макромолекул адгезива в субстрат.

Влияние температуры склейивания или термической обработки клеевого шва. На рис. 2 приведена типичная кривая, характеризующая зависимость адгезии от температуры прогрева склеек, изготовленных из целлофана и сополимера СКН-40. Образцы для испытания готовили путем нанесения на целлофан и высушивания раствора адгезива при температуре, близкой к нулю, и затем, перед расслаиванием, прогревали в течение 40 мин. при различных температурах. Как можно видеть, с повышением температуры прогрева в испытанном интервале температур адгезия возрастает, не стремясь к какому-нибудь определенному пределу.

Возрастание адгезии при прогреве склейки нельзя отнести за счет увеличения истинной площади контакта, поскольку при нанесении адгезива в виде раствора эта площадь максимальна. Необходимо подобное возрастание и с точки зрения адсорбционной теории, так как применение адгезива в форме раствора должно было бы обеспечить полную ориентацию его молекул у поверхности субстрата уже в процессе изготовления склейки. Наоборот, диффузионная теория позволяет легко объяснить причину возрастания адгезии в этом случае за счет увеличения с температурой теплового движения макромолекул или их звеньев.

Влияние молекулярного веса адгезива. В случае правильности диффузионной теории на адгезии должны сказываться величина молекулярного веса и форма макромолекул, так как оба эти фактора обусловливают скорость диффузии. В то же время в случае правильности адсорбционной и электрической теории влияние этих факторов на собственно адгезию не должно сказываться в сколько-нибудь сильной степени. Опыт показал, что в согласии с диффузионной теорией адгезия действительно зависит от молекулярного веса. В табл. 1 приводятся данные, характеризующие сопротивление расслаиванию склеек, полученных из целлофана и полизобутилена различного молекулярного веса.

Как можно видеть, сопротивление расслаиванию в случае полизобутилена молекулярного веса 7000 практически равно нулю, причем расслаивание в этом случае носит чисто когезионный характер. Последнее, очевидно, происходит вследствие малой когезионной прочности указанного полизобутилена. При увеличении молекулярного веса полизобутилена до 20 000 сопротивление расслаиванию резко возрастает, достигая зна-

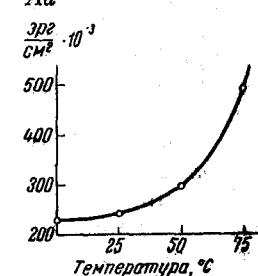


Рис. 2. Изменение адгезии (Ad) сополимера СКН-40 к целлофану в зависимости от температуры прогрева склейки

чений 369 Г/см , причем отслаивание носит уже смешанный характер: очевидно когезионная прочность адгезива в этом случае примерно равна сопротивлению отслаивания адгезива от субстрата. При увеличении молекулярного веса полизобутилена до 100 000 сопротивление отслаиванию падает до 67 Г/см и отслаивание приобретает чисто адгезионный характер. Дальнейшее увеличение молекулярного веса адгезива не меняет ни характера отслаивания, ни значений адгезионной прочности.

Независимость адгезии от молекулярного веса после того, как последний достиг определенного значения, наблюдали и другие авторы на совсем других объектах [8, 10]. С точки зрения диффузионной теории подобное явление следует объяснить так же, как оно было объяснено нами в случае аутогезии [24]: с увеличением молекулярного веса уменьшается число свободных концов молекул в адгезиве, способных особенно легко дифундировать. При достаточно большом молекулярном весе в субстрат дифундируют уже главным образом срединные участки макромолекул, проникновение которых в щели между молекулами субстрата затруднено. Вследствие этого за одно и то же время между приведенными в контакт полимерами установится менее прочная связь, а так как размер сегмента, обуславливающий скорость диффузии срединных участков макромолекулы, не зависит от длины макромолекулы, то и адгезия перестает зависеть от молекулярного веса.

Из приведенных данных напрашивается вывод, что адгезия полимера тем выше, чем ниже его молекулярный вес. Этот вывод вполне понятен, если стоять на точке зрения диффузионной теории — с уменьшением размеров молекулы диффузионная способность ее возрастает, а следовательно, должна возрастать и адгезия. Однако поскольку с уменьшением молекулярного веса понижается когезионная прочность высокомолекулярного адгезива, оптимальной kleящей способностью должен, очевидно, обладать полимер со средним молекулярным весом, обеспечивающим достаточно хорошую адгезию и одновременно достаточно высокую когезионную прочность адгезива.

Влияние формы молекулы. В табл. 2 приведены результаты расслаивания полосок целлофана, склеенных различными неполярными или слабополярными адгезивами, имеющими различное строение макромолекулы.

Из данных табл. 2 вытекает, что увеличение в молекуле адгезива бутадиеновой группировки, находящейся в положении 1,2, ухудшает адгезию. Это явление, очевидно, объясняется тем, что с увеличением в макромолекуле числа бутадиеновых группировок 1,2 способность молекулы к диффузии понижается из-за чисто стерических факторов — увеличения количества боковых винильных привесков.

Другим примером влияния на адгезию боковых привесков могут служить приведенные в той же таблице данные, характеризующие адгезию к целлофану сopolимеров бутадиена и стирола с различным соотношением компонентов. Как можно видеть, небольшое количество стирольных группировок в сopolимере приводит к увеличению адгезии, а значительное количество ведет уже к ее падению. Подобное изменение адгезии с изменением соотношения компонентов наблюдали и другие исследователи [29]. Это явление может быть объяснено тем, что молекулы сopolимера, содержащие малое количество стирольных группировок, имеют главным

Таблица 1
Сопротивление отслаиванию от целлофана полизобутилена различного молекулярного веса

| Молекулярный вес полизобутилена | Характер расслаивания | Сопротивление расслаиванию, Г/см |
|---------------------------------|-----------------------|----------------------------------|
| 7 000 | Когезионный | 0 |
| 20 000 | Смешанный | 369 |
| 100 000 | Адгезионный | 67 |
| 150 000 | То же | 67 |
| 200 000 | » | 68 |

образом регулярное строение, облегчающее диффузию адгезива в субстрат. Большое количество стирольных группировок в молекуле сополимера ведет уже к понижению диффузионной способности вследствие наличия у макромолекул большого числа громоздких боковых привесков и уменьшения гибкости цепи. Замена в молекуле сополимера стирольной

Таблица 2

Сопротивление отслаиванию от целлофана различных адгезивов

| Название адгезива и его характеристика | Характер расслаивания | Сопротивление расслаиванию, Г/см |
|---|-----------------------|----------------------------------|
| Полибутидien, содержащий 50% бутадиеновой группировки в положении 1,4 и 50% в положении 1,2 | Адгезионный | 1445 |
| Полибутидien того же мол. веса, содержащий 20% бутадиеновой группировки в положении 1,4 и 80% в положении 1,2 | Смешанный | 550 |
| Сополимер, содержащий 70% бутадиеновой группировки и 30% стирольной | Когезионный | 1368 |
| Сополимер, содержащий 50% бутадиеновой группировки и 50% стирольной | Адгезионный | 14 |
| Сополимер, содержащий 70% бутадиеновой группировки и 30% метилстирольной | Смешанный | 771 |

группировки метилстирольной приводит также к снижению адгезии. Причиной этого, очевидно, является уменьшение диффузионной способности макромолекул из-за наличия у них дополнительных метильных групп.

Как можно видеть, наличие коротких боковых групп в макромолекуле отрицательно влияет на адгезию полимера. Однако, если боковые привески достаточно длинны, то они могут уже играть роль отдельных цепей, по стерическим причинам диффундирующих в субстрат лучше, чем срединные участки макромолекул. Правильность такого положения подтверждается данными Мак Ларена [8, 10], установившего, что адгезия к целлофану возрастает в ряду полиметакрилатов от полимера *n*-метакрилата к полимеру *n*-бутилметакрилата. Мак Ларен также показал, что полимеры изопропилметакрилата и изобутилметакрилата обладают значительно худшей адгезией к целлофану, чем полимеры соответствующих нормальных метакрилатов. Это вполне согласуется с развиваемыми нами представлениями о влиянии формы макромолекулы на адгезию.

В заключение сказанного о влиянии формы молекул на адгезию остается сделать два вывода, которые сами собою вытекают из приведенного выше и из общих положений диффузионной теории.

Во-первых, отсутствие боковых привесков и регулярное строение молекул вообще способствует повышению адгезии, так как в этом случае увеличивается гибкость и подвижность молекулярной цепочки. Однако, если полимер, обладающий молекулами с регулярным строением, способен кристаллизоваться, то его адгезия, само собою понятно, будет ничтожной. Примером этому может служить аморфный в обычных условиях полизобутилен и кристаллический полиэтилен. В то время как первому присуща довольно высокая адгезия, полиэтилен сколько-нибудь заметной адгезией при обычной температуре не обладает.

Во-вторых, пространственные полимеры неспособны к адгезии. Это

понятно, так как поперечные мостики между основными цепями, существующие у таких полимеров, делают невозможной их диффузию в субстрат.

Подтверждением правильности этого вывода может служить полная потеря адгезионной способности каучуками после их вулканизации.

Влияние полярности макромолекул. При рассмотрении влияния полярности адгезива на его адгезионные свойства, прежде всего следует заметить, что, как показывает опыт, такие неполярные или слабополярные полимеры как полизобутилен и полибутадиен, обладают довольно значительной адгезией к полярному целлофану. Это, по нашему мнению, объясняется наличием между молекулами аморфной целлюлозы щелей, куда могут дифундировать гибкие молекулы адгезива. Иначе это же явление можно трактовать таким образом, что углеводородные цепи неполярного адгезива до известной степени способны растворяться в целлюлозе, в результате чего и возникает связь между адгезивом и субстратом.

Далее нами было установлено, что в случае полярного субстрата с увеличением полярности адгезива наблюдается уменьшение адгезии. Это видно из данных, приведенных в табл. 3.

Таблица 3

Сопротивление отслаиванию от целлофана бутадиен-акрилонитрильных сополимеров различной полярности

| Название адгезива и его характеристика | Характер расслаивания | Сопротивление расслаиванию, Г/см |
|---|-----------------------|----------------------------------|
| Бутадиенакрилонитрильный сополимер, содержащий 18,4% акрилонитрильной группировки | Когезионный | 1638 |
| То же, содержащий 28,6% акрилонитрильной группировки | Смешанный | 1382 |
| То же, содержащий 37,7% акрилонитрильной группировки | Адгезионный | 132 |

Из приведенных данных следует, что бутадиенакрилонитрильные сополимеры обладают тем меньшей адгезией к целлофану, чем больше в их молекулах содержится полярной акрилонитрильной группировки. Такое явление кажется на первый взгляд непонятным — можно было бы думать, что чем больше в сополимере полярных нитрильных групп, тем лучше он будет растворяться в полярном целлофане и тем выше будет адгезия. Однако противоречие легко объясняется тем, что с увеличением полярности адгезива увеличивается жесткость его молекул и, следовательно, уменьшается их способность дифундировать в субстрат.

Таким образом, уменьшение адгезии с увеличением полярности адгезива в случае полярного адгезива должно быть объяснено как чисто кинетический эффект. Существенно, что если бы вместо полярного целлофана был взят неполярный субстрат, то с увеличением полярности kleевого вещества адгезия, конечно, тоже падала бы. Однако интерпретация этого явления была бы иной: увеличение полярности адгезива при неполярном субстрате приводило бы к уменьшению растворимости, т. е. объяснялось бы чисто термодинамической причиной.

Следует заметить, что уменьшение адгезии с возрастанием полярности полимера наблюдается не всегда. Так, например, Мак Ларен [8, 10] установил, что по мере увеличения содержания хлора в хлорированном полиэтилене прочность прилипания полимера к целлофану сначала возра-

стает, а затем уже начинает падать. Мак Ларен наблюдал также, что умеренное содержание в маркомолекулах полярных групп — хлора, карбоксила, карбонила и гидроксила — может способствовать адгезии полимера к целлофану. Подобное явление можно объяснить тем, что при умеренной полярности полимера увеличение адгезии в результате улучшения растворимости перекрывает падение адгезии из-за ухудшения диффузионной способности адгезива.

В заключение всего сказанного о диффузионной теории адгезии полимеров следует заметить, что она хорошо объясняет влияние на склеивание ряда технологических факторов — применения при склеивании растворителя общего для адгезива и субстрата, введения в адгезив пластификатора или наполнителя, освежения перед склеиванием поверхностей растворителем и т. д. Подобные объяснения можно найти в ряде технологических работ, опубликованных в самое последнее время [30].

Выводы

- Предложена теория адгезии полимеров друг к другу, согласно которой адгезия полимеров, равно как и их аутогезия, сводится к диффузии цепочечных молекул или их участков к образованию, в результате этого, прочной связи между адгезивом и субстратом.

- Исходя из этой теории, рассмотрено и объяснено действие различных факторов на адгезию полимеров друг к другу.

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

Поступила в редакцию
21 XI 1958

ЛИТЕРАТУРА

- C. B. Hurd, P. C. Mertz, J. Am. Chem. Soc., 68, 61, 1946.
- M. D. Bancroft, Appl. Colloid. Chem., Mc Graw-Hill, N. Y., 1926, p. 81.
- W. B. Hardy, M. E. Nottage, Proc. Roy. Soc., 112, 62, 1926; 118, 209, 1929; Phil. Trans., 230, 1931.
- W. B. Hardy, Proc. Roy. Soc., 138, 259, 1932.
- M. E. Nottage, Proc. Roy. Soc., 126, 630, 1930.
- I. W. McBain, W. J. Lee, Phys. Chem., 31, 1674, 1927; 32, 1178, 1928; Proc. Roy. Soc., 113, 606, 1927; Ind. Eng. Chem., 19, 1005, 1927; J. Soc. Chem. Ind., 321, 46, 1927.
- N. A. De Bruyne, Aircraft Engineering, 16, 115, 140, 1944; The Aircraft Engineer, 18, I, 1947; Materialenkenntniss, 1947, S. 51.
- A. D. McLaren, C. H. Hofrichter, Paper Trade, 125, 19, 96, 1947.
- C. H. Hofrichter, A. D. McLaren, Ind. Eng. Chem., 40, 329, 1948.
- A. D. McLaren, J. Polymer Sci., 3, 652, 1948.
- A. D. McLaren, C. I. Seiler, J. Polymer Sci., 4, 63, 1949.
- A. D. McLaren, Symp. «Adhesion and Adhesives», John Wiley & Sons; N. Y., 1954, p. 57.
- См. ряд работ, опубликованных в симпозиуме «Adhesion and Adhesives», John Wiley & Sons, N. Y., 1954.
- Б. В. Дерягин, Н. А. Кротова, Адгезия, Изд. АН СССР, М.—Л., 1949.
- Б. В. Дерягин, Вестник АН СССР, 1954, № 7, стр. 10.
- S. M. Skinner, K. L. Savage, D. E. Rutzler, J. Appl. Phys., 24, 438, 1953.
- С. С. Вуюцкий, Легкая промышленность, 1953, № 1, стр. 42.
- С. С. Вуюцкий, А. И. Шаповалова, А. П. Писаренко, Докл. АН СССР, 105, 1000, 1955.
- А. И. Шаповалова, С. С. Вуюцкий, А. П. Писаренко, Коллоид. ж., 18, 485, 1956.
- С. С. Вуюцкий, А. И. Шаповалова, А. П. Писаренко, Коллоид. ж., 19, 274, 1957.
- D. Josephowicz, H. Mark, Ind. Rubb. World, 106, 33, 1942.
- С. С. Вуюцкий, Ю. Л. Марголина, Усп. хим., 18, 449, 1949; см. также Rubber Chemistry and Techn., 30, 531, 1957.
- С. С. Вуюцкий, В. М. Замазий, Докл. АН СССР, 81, 63, 1951; Коллоид. ж., 15, 407, 1953; см. также Rubber Chemistry and Techn., 30, 544, 1957.
- С. С. Вуюцкий, Б. В. Штарх, Докл. АН СССР, 90, 573, 1953; Коллоид. ж., 16, 3, 1954; см. также Rubber Chemistry and Techn., 30, 548, 1957.

25. А. И. Шаповалова, Н. А. Цветкова, С. С. Вуюцкий, Научно-исследовательские труды ЦНИИКЗ, сб. V, Гипелегпром, М., 1953.
26. Н. А. Гришин, С. С. Вуюцкий, М. М. Гудимов, Докл. АН СССР, 116, 629, 1957.
27. Б. В. Дерягин, С. К. Жеребков, А. И. Медведева, Коллоид. ж., 18, 4, 1956.
28. В. И. Алексеенко, И. У. Мишутин, С. С. Вуюцкий, Докл. АН СССР, 95, 93, 1954; Коллоид. ж., 17, 3, 1955.
29. C. J. Seiler, Paper Trade J., 126, 37, 1948.
30. См. сб. «Прочность связи между элементами резино-тканевых изделий в производстве и эксплуатации». Госхимиздат, М.—Л., 1956.

THE DIFFUSION THEORY OF ADHESION

S. S. Voyutskii

Summary

In the paper a brief discussion has been presented of the various conceptions as to the mutual adhesion of polymers and a theory has been proposed in accordance with which both the adhesion and autohesion of polymers is due to the diffusion of chain molecules or of their segments resulting in the formation of a strong bond between the adhesive and substrate. From the standpoint of the proposed theory the effect on adhesion has been examined and explained of such factors as the duration of contact between the adhesive and substrate, temperature, molecular weight of the adhesive and the shape and polarity of the macromolecules.