

## АДГЕЗИЯ ПОЛИМЕРОВ К СИЛИКАТНОМУ СТЕКЛУ

### I. АДГЕЗИЯ К СИЛИКАТНОМУ СТЕКЛУ РАЗЛИЧНЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ

*С. С. Волоцкий, В. Е. Гуль, Чжан Инь-си, В. Л. Вакула*

Адгезия полимеров к силикатному стеклу имеет огромное практическое значение в связи с широчайшим применением в современной технике стеклопластиков, использованием небьющегося (многослойного) стекла и рядом других применений полимеров в качестве связующих и адгезивов для силикатного стекла и силикатных материалов. Несмотря на это, число работ, в которых затрагиваются причины адгезии полимеров к стеклу, весьма ограничено [1—9]. Целью данной серии исследований является детальное изучение механизма адгезии полимеров к стеклу. Настоящее первое сообщение посвящено адгезии к силикатному стеклу различных эластомеров и выявлению влияния на нее разных факторов. Выбор в качестве адгезивов эластомеров определялся в данном случае тем, что строение молекул этих полимеров хорошо известно и не изменяется при образовании адгезионного шва и тем, что их адгезия к высокомолекулярным же субстратам была подробно изучена авторами в ряде предшествовавших исследований [10—12]. Кроме того, применение эластомеров позволило использовать в работе удобную и точную методику определения адгезионной способности путем расслаивания склейки [13].

#### Объекты и методы исследования

В качестве субстрата нами было использовано обычное листовое оконное стекло следующего состава:  $\text{SiO}_2$  — 71,9%;  $\text{SO}_3$  — 0,34%;  $\text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$  — 1,23%;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — 0,16%;  $\text{CaO}$  — 7,01%;  $\text{MgO}$  — 4,30%;  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$  — 15,06%. В качестве адгезивов были взяты как неполярные, так и полярные эластомеры — полизобутилены различного молекулярного веса (П-20; П-85; П-118 и П-200), натуральный каучук, синтетический полизопрен (СКИ), бутадиенакрилонитрильные каучуки с различным содержанием остатка нитрила акриловой кислоты (СКН-18; СКН-36 и СКН-40), полихлоропрен и хлорсульфонполиэтилен (хайпалон). Все эластомеры отвечали требованиям стандарта.

Склейки, за исключением специальных случаев, готовились по методу, примененному ранее при исследовании адгезии эластомеров друг к другу [11—13]. Адгезив наносился из 8—10% раствора в перегнанном бензине или бензоле на ткань (перкаль) и после полного удаления растворителя (что контролировалось по весу), полученная таким образом на ткани пленка адгезива дублировалась с очищенным и промытым водой и спиртом стеклом путем прикатывания резиновым роликом. Такая методика позволяет полностью избежать присутствия следов растворителя в полимере и исключить влияние на адгезию напряжений, возникающих в результате усадки адгезива при получении его пленки на субстрате из раствора. Кроме того, подобный способ изготовления склейки дает возможность точно установить время, в течение которого субстрат и адгезив находились в контакте до расслаивания, что, как мы увидим ниже, не-

обходится учитывать и при определении адгезии полимеров к стеклу. Как показали наши специальные опыты [13], склейки, изготовленные таким образом, дают вполне показательные и характерные значения адгезии в случае обычных эластомеров.

В опытах по определению температурной зависимости полученные склейки прогревали при соответствующих температурах в сушильном шкафу в течение 30 мин.

Полученные склейки через 30 мин. после их изготовления (а прогретые склейки через 30 мин. после охлаждения до комнатной температуры) испытывали на адгезиометре ЦНИКЗ'а, причем расслаивание склейки производили под углом близким к  $180^\circ$  со скоростью движения правой клеммы 0,13 см/сек. Сопротивление расслаиванию склейки выражалось в Г/см. Все приведенные в настоящей работе экспериментальные значения, как правило, являются средними из 5 отдельных определений, причем воспроизводимость определений была вполне удовлетворительной.

При расслаивании склеек с помощью визуального наблюдения контролировался характер разрушения склейки. В таблице перед приведенными значениями сопротивлений расслаиванию поставлена буква А в случае адгезионного разрушения склейки и буква К — в случае когезионного разрушения. На рисунках участки кривых, отвечающие адгезионному характеру разрушения, показаны сплошной линией, а соответствующие когезионному разрушению — изображены прерывистой линией.

### Влияние на адгезию эластомеров к стеклу различных факторов

**Влияние толщины пленки.** В ряде работ, детально рассмотренных в монографии [10], имеются указания о влиянии на адгезию толщины пленки адгезива. Поэтому, исходя из методических соображений, нам представлялось целесообразным прежде всего выяснить влияние этого фактора в нашем случае. С этой целью на ткани были получены различной толщины пленки из П-85, СКН-40 и полихлоропрена и изготовлены соответствующие склейки со стеклом.

Результаты расслаивания этих склеек представлены на рис. 1. Как можно видеть в случае П-85 и СКН-40, после того как слой полимера достиг толщины соответствующей примерно 0,0125—0,150 г полимера на  $1 \text{ см}^2$ , адгезия перестает зависеть от толщины.

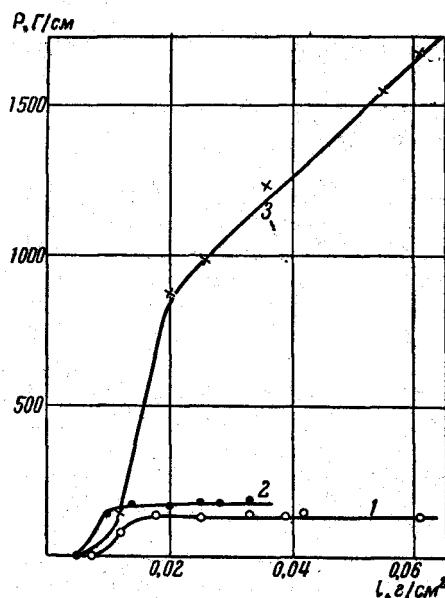


Рис. 1. Зависимость сопротивления расслаиванию (P) склейки от толщины пленки адгезива (l):

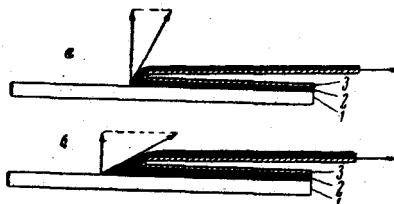
1 — СКН-40; 2 — П-85; 3 — полихлоропрен

пленки. Это полностью соответствует результатам, полученным нами ранее [14]. В случае полихлоропрена картина получается иная — адгезия резко возрастает с увеличением толщины слоя полимера. Такую зависимость, однако, можно объяснить особым характером расслаивания склейки полихлоропрена — стекло. При отслаивании пленки полихлоропрена от субстрата, благодаря большой эластичности этого полимера и его высокой адгезии, наблюдается сильное растяжение адгезива в области расслаи-

вания, что, конечно, приводит к уменьшению угла отслаивания и, следовательно, к завышению получаемых значений сопротивления расслаиванию. При этом растяжение адгезива и отсюда, уменьшение угла отслаивания и возрастание сопротивления расслаиванию тем больше, чем толще пленка полихлоропрена. Сказанное иллюстрирует рис. 2.

Рис. 2. Схема отслаивания полихлоропрена от стекла: а — тонкая пленка; б — толстая пленка.

1 — стекло; 2 — пленка полихлоропрена; 3 — укрепляющая пленку ткань



Поскольку для всех полимеров (кроме полихлоропрена) сопротивление расслаиванию перестает зависеть от толщины пленки, когда количество адгезива превышает 0,015 г на 1 см<sup>2</sup>, все остальные серии опытов были проведены с пленками, толщина которых отвечает 0,025—0,03 г полимера на 1 см<sup>2</sup> ткани.

**Влияние времени контакта.** На рис. 3 изображены кривые, характеризующие адгезию П-118 и СКН-40 к стеклу в зависимости от времени контакта. Температура контакта в этой серии опытов с целью сокращения продолжительности эксперимента поддерживалась при 100°. Как можно видеть, значения адгезии в случае обоих полимеров увеличиваются со

временем сначала быстро, затем все более и более медленно, стремясь к определенному пределу. Бросается в глаза чрезвычайное сходство кривых, изображенных на рис. 3, с аналогичными графиками, полученными

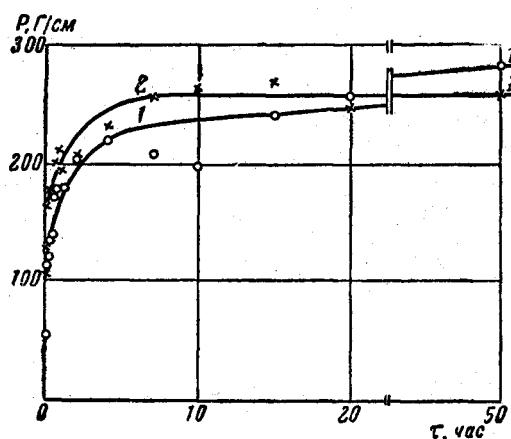


Рис. 3. Зависимость сопротивления расслаиванию ( $P$ ) склеек П-118 и СКН-40 со стеклом от времени контакта ( $\tau$ ):

1 — П-118; 2 — СКН-40

для адгезии полимера к полимеру [10]. Существенно, что кривая для полизобутилена достигает своего предела гораздо раньше, чем кривая для СКН-40. Это указывает на то, что равновесное или квазиравновесное значение адгезии достигается в случае неполярного полимера с гибкими молекулами значительно быстрее, чем в случае полярного полимера с относительно жесткими цепями, способными к тому же взаимодействовать друг с другом путем образования межмолекулярных связей по полярным группам.

**Влияние температуры контакта.** На рис. 4 и 5 представлены кривые, выражающие зависимость адгезии неполярных и полярных высокополимеров от температуры контакта. Как можно видеть, во всех случаях адгезия возрастает с увеличением температуры контакта, однако характер графиков не одинаков для различных адгезивов. Если для натурального каучука и СКН-40 кривые напоминают экспоненциальные кривые, по которым изменяется аутогезия или адгезия одного полимера к другому [10], то для П-85 и полихлоропрена кривые стремятся к определенному пределу. Особая форма последних кривых объясняется, по-видимому,

тем, что за время контакта (30 мин.) адгезия П-85 и полихлоропрена к стеклу уже достигает своего предельного значения. Вероятно, это связано с особой гибкостью и подвижностью молекул этих полимеров. Подтверждением этому для полизобутилена может служить то, что как мы видели, адгезионная прочность в случае П-118 достигает своего предела весьма быстро, гораздо скорее, чем адгезионная прочность в случае СКН-40. Конечно, при применении более низкомолекулярного П-85 достижение предельного значения должно происходить еще быстрее.

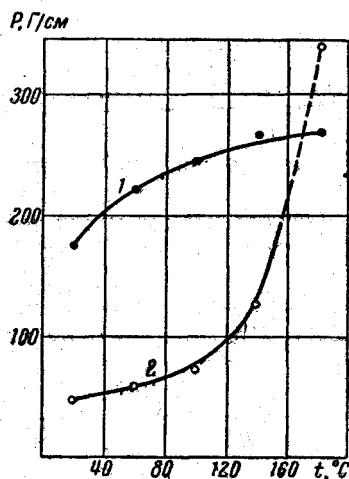


Рис. 4. Зависимость сопротивления расслаиванию ( $P$ ) склеек неполярных эластомеров со стеклом от температуры контакта ( $t$ ):  
1 — П-85; 2 — натуральный каучук

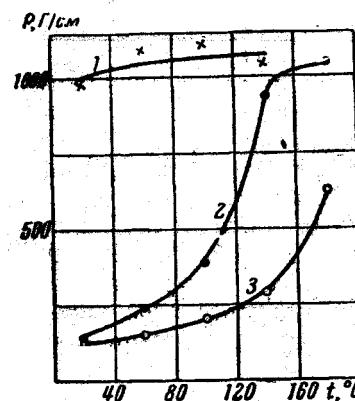


Рис. 5. Зависимость сопротивления расслаиванию ( $P$ ) склеек полярных эластомеров со стеклом от температуры контакта ( $t$ ):  
1 — полихлоропропен; 2 — хлорсульфополиэтилен; 3 — СКН-40

Весьма характерный вид имеет на рис. 4 кривая для хлорсульфополиэтилена — в области высоких температур (140—180°) адгезия перестает так быстро возрастать, как в области более низких температур. Такая форма кривой может объясняться либо тем, что при высоких температурах адгезия за время контакта достигает своего предельного значения, либо тем, что нетермостойкий хлорсульфополиэтилен при этих температурах начинает уже разлагаться.

Поскольку можно было полагать, что возрастание сопротивления расслаиванию с повышением температуры прогрева может зависеть от увеличения площади истинного контакта адгезива с субстратом в результате размягчения первого, были поставлены специальные опыты по получению склеек путем нанесения адгезива на субстрат из раствора по методике, описанной в работе [14]. Такая методика, естественно, обеспечивала получение максимально возможной площади контакта. Опыты проводились с П-118 и СКН-40. Результаты этих опытов приведены на рис. 6, на котором для сравнения даны и результаты расслаивания склеек, полученных путем прикатывания к стеклу пленок адгезива. Как можно видеть, и для склеек, полученных путем нанесения на стекло раствора эластомера, наблюдается возрастание адгезии с увеличением температуры прогрева склейки. Интересно, что для П-118 обе методики дали практически одинаковые результаты. Это указывает на то, что методика для неполярных адгезивов с гибкими и подвижными молекулами, сводящаяся к получению

склеек путем прикатывания пленки полимера к стеклу, полностью обеспечивает максимально возможную поверхность контакта. В случае полярного СКН-40 сопротивление расслаиванию склеек, полученных путем нанесения полимера из раствора, несколько выше, чем склеек, изготовленных путем прикатывания пленки. Однако при повышении температуры эта разница исчезает.

**Влияние природы полимера.** В таблице приведены значения сопротивления расслаиванию склеек различных эластомеров со стеклом.

Из таблицы следует, что по возрастанию адгезии к стеклу эластомеры в общем располагаются в том же порядке, что и к полярным полимерным субстратам, например, к целлофану или полиамидной пленке [11]. Существенно, что натуральный каучук в обоих случаях обнаруживает минимальную адгезию, а полихлоропрен — максимальную. СКИ, показавший к полярным полимерным субстратам значительно большую адгезию, чем натуральный каучук, обнаружил это свойство и в отношении силикатного стекла.

**Влияние молекулярного веса полимера.** На рис. 7 изображены графики, характеризующие зависимость сопротивления расслаиванию от молекулярного веса полизобутилена. Графики эти приведены как для непро-

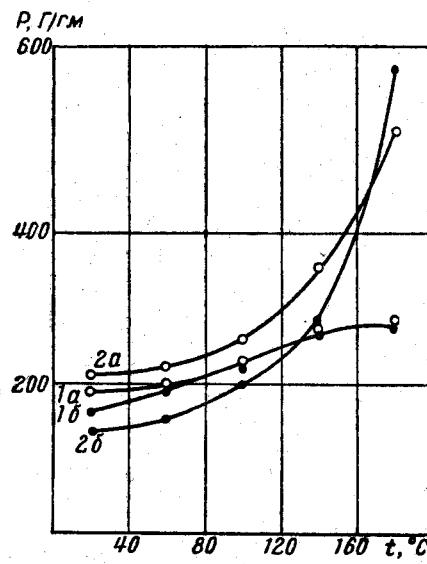


Рис. 6

Рис. 6. Зависимость сопротивления расслаиванию ( $P$ ) от температуры контакта ( $t$ ) для склеек эластомеров со стеклом:

1 — П-118; 2 — СКН-40; а — склейки полученные нанесением на стекло эластомера из раствора; б — склейки, полученные путем прикатывания к стеклу пленки эластомера

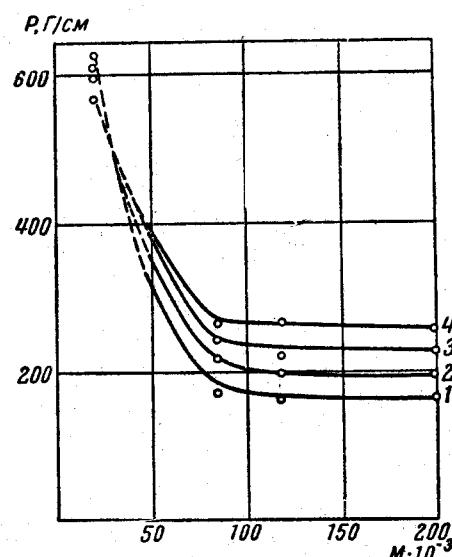


Рис. 7

Рис. 7. Зависимость сопротивления расслаиванию ( $P$ ) склеек полизобутилена со стеклом от молекулярного веса эластомера ( $M$ ):

1 — непрогретые склеики; 2 — склеики, прогретые 30 мин. при 60°C; 3 — то же, при 100°C; 4 — то же, при 140°C

гретых склеек, так и для склеек, термообработанных в течение 30 мин. при различной температуре.

Как можно видеть, сопротивление расслаиванию склейки весьма сильно возрастает, а разрушение приобретает когезионный характер, когда молекулярный вес адгезива приближается к 20.000. Из этого можно заключить, что адгезия полимера к стеклу резко увеличивается, после того как молекулярный вес становится меньше определенного предела. Подобный вывод вполне согласуется с данными, характеризующими зависимость сопротивления расслаиванию склейки от молекулярного веса при адгезии полимеров друг к другу [12].

**Влияние полярности полимеров.** Для выяснения того, как влияет на адгезию к стеклу полярность полимера, были использованы склей-

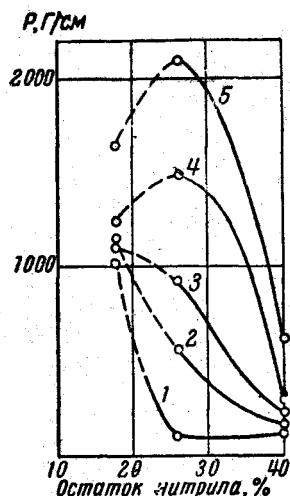


Рис. 8. Зависимость сопротивления расслаиванию ( $P$ ) склеек бутадиенакрилонитрильных сополимеров со стеклом от содержания в сополимере остатка полярного нитрила акриловой кислоты

1 — непрогретые склейки; 2 — склейки, прогретые 30 мин. при 60°; 3 — то же, при 100°; 4 — то же, при 140°; 5 — то же, при 180°

ки, полученные с применением бутадиенакрилонитрильных сополимеров, содержащих различные количества остатка сильно полярного нитрила акриловой кислоты. Результаты расслаивания как непрогретых склеек, так и склеек подвергнутых термообработке в течение 30 мин. при разных температурах, приведены в виде кривых на рис. 8. Из этого рисунка следует, что с уменьшением полярности полимера адгезия его в общем возрастает. К сожалению, при снижении содержания в сополимере остатка нитрила акриловой кислоты разрушение склейки приобретало когезионный характер, что не позволило качественно характеризовать возрастание адгезии к стеклу с уменьшением полярности адгезива. Увеличение адгезии с уменьшением полярности полимера было установлено нами и в случае адгезии бутадиенакрилонитрильных сополимеров к полярным полимерным субстратам — целлофану [15] и полиамиду [12].

### Обсуждение результатов

При рассмотрении и сопоставлении результатов данной работы прежде всего обращает на себя внимание зависимость адгезии эластомеров к стеклу от времени и температуры контакта. Эта зависимость типична для диффузионных процессов и полностью совпадает с подобной зависимостью, установленной для адгезии эластомеров к полимерному же субстрату, где взаимопроникновение молекул адгезива и субстрата можно считать доказанным [10]. Особенно показательны опыты по установлению зависимости адгезии от температуры контакта, проведенные со склейками, полученными путем нанесения на стекло полимера из раствора. Поскольку в этом случае можно не сомневаться в полном контакте адгезива с субстратом, то объяснение найденной зависимости простым увеличением площади истинного контакта в результате течения полимера полностью исключается.

На то, что при установлении адгезионной связи полимера с силикатным стеклом могут играть существенную роль диффузионные явления, указывает и положительное влияние на адгезию таких способствующих диффузии факторов, как уменьшение молекулярного веса и полярности

адгезива. В этом отношении адгезия эластомеров к стеклу также ничем не отличается от адгезии эластомеров к обычному полимерному субстрату [10, 12].

Наконец, важное значение диффузионных явлений для адгезии полимеров к стеклу подтверждает то обстоятельство, что адгезия в этом случае определяется не только полярностью полимера, но и гибкостью и подвижностью его цепей. Именно поэтому максимальную адгезию к сильно полярному стеклу показывает полихлоропрен, а не более полярный СКН-40<sup>1</sup>. Если бы возникновение адгезионной связи обусловливалось не диффузией, а адсорбией или возникновением двойного электрического слоя, то большей адгезией к стеклу должен был бы, конечно, обладать не полихлоропрен, а СКН-40.

Возникает, однако, вопрос, как может происходить диффузия высокомолекулярного адгезива в такой казалось бы плотный субстрат, как стекло. Однако более детальное рассмотрение экспериментального материала, по диффузии газов и жидкостей в стекло показывает, что такое явление вполне возможно.

Еще Виллард, Бертело и ряд других исследователей показали, что кварцевое стекло проницаемо для газов [17]. В стекло могут диффундировать и жидкости.

Общеизвестно, что стекло способно набухать в воде, на чем основано применение стеклянного электрода [18, 19].

Что касается механизма диффузии, то Бэррер [17] считает, что проникновение газов через стекло может идти как через кристаллическую решетку, так и особенно легко вдоль отдельных зерен. Наличие мельчайших трещин на поверхности стекла было доказано прямыми опытами [19—21].

Если сквозь стекло способны проникать газы и жидкости, то нет никаких оснований не допускать возможность диффузии в стекло сегментов и в особенности концов молекул полимеров. Конечно, не следует думать, что полимер в результате диффузии проникает в стекло на большую глубину. Однако, если цепи полимера проникают в поверхностный слой стекла всего на несколько ангстрем, расчеты показывают, что этого вполне достаточно для резкого повышения прочности адгезионной связи [22]. На вероятность диффузии участков цепных молекул адгезива внутрь поверхностного слоя стекла недавно указал Королев [23].

Диффузию полимера в поверхностный слой стекла подтверждает и связь, существующая между составом стекла и его проницаемостью, с одной стороны, а также способностью образовывать адгезионное соединение с полимерами, с другой стороны. Известно [17], что проницаемость для газов повышена у стекол, содержащих большее количество кислотных окислов ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ), и понижена у стекол со значительным содержанием основных окислов ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{BaO}$ ). Асланова [5] показала, что в такой же зависимости от состава стекла находится и адгезия к нему полимеров.

Все вышеприведенные рассуждения относились к диффузии полимеров непосредственно в стекло. Однако известно, что на поверхности стекла в результате воздействия атмосферических факторов очень часто образуется тончайшая, сравнительно рыхлая пленка продуктов выветривания. В такой поверхностный слой проникновение цепей полимера в результате диффузии должно идти особенно легко.

Наконец, если в поверхностном слое стекла имеются мельчайшие трещины или поры, размеры которых превышают толщину молекулярных

<sup>1</sup> О том, что полярность СКН-40 выше полярности полихлоропрена можно судить по значению плотностей их энергии когезии. По данным Шварца [16] плотность энергии когезии полихлоропрена 81 кал/см<sup>2</sup>, в то время как значение той же величины даже для СКН-18, наименее полярного из испытывавшихся бутадиенакрилонитрильных сополимеров, составляет 86,5 кал/см<sup>2</sup>.

цепей, то в эти субмикроскопические полости возможно проникновение уже нескольких молекул полимера одновременно. В этом случае следует, конечно, говорить уже не о диффузии, а о затекании полимера в микротрешины.

В заключение отметим, что характерная зависимость адгезии полимера к стеклу от времени и температуры контакта может объясняться проникновением молекул адгезива не только вглубь поверхностного слоя субстрата, но и в результате диффузии молекул эластомера по поверхности стекла. Согласно новейшим представлениям Тейлора и Рутцлера [18, 24], придерживающихся в основном адсорбционной теории адгезии, адгезионная прочность практически никогда не достигает своего предельного значения, поскольку активные группы полимера никогда не укладываются точно на активные места субстрата. Однако можно себе представить, что с увеличением времени или с повышением температуры контакта укладка молекул адгезива на поверхности субстрата будет становиться более совершенной в результате перемещения сегментов молекул, находящихся в тепловом движении. Вследствие этого адгезионная прочность должна возрастать.

В заключение настоящей статьи выражаем свою признательность В. А. Каргину за интерес к работе и за ценные советы при обсуждении ее результатов.

### Выводы

1. Показано, что адгезия эластомеров к силикатному стеклу зависит от времени и температуры контакта таким же образом, как и адгезия эластомеров к полимерным субстратам, когда взаимопроникновение молекул адгезива и субстрата не вызывает сомнений.

2. Установлено, что все факторы, благоприятствующие диффузии эластомеров, способствуют повышению адгезии эластомеров к стеклу.

3. Полученный экспериментальный материал позволяет утверждать, что при образовании адгезионной связи между эластомером и стеклом играют весьма существенную роль процессы диффузии концов макромолекул или проникновение полимера в микротрешины на поверхности стекла.

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

Поступила в редакцию  
15 II 1961

### ЛИТЕРАТУРА

1. W. A. Weyl, Glass Industry, 26, 557, 1945; W. A. Weyl, Symp. «Adhesion a. Adhesives», N. Y., J. Wiley & Sons, 1954, p. 36.
2. Б. В. Дерягин, Н. А. Кротова, Адгезия, Изд. АН ССР, М.—Л., 1949.
3. F. Moser, Symp. «Adhesion a. Adhesives», N. Y., J. Wiley & Sons., 1954, p. 84.
4. A. C. Wein, там же, р. 91.
5. М. С. Асланова, Докторская диссертация, М., 1954; М. С. Асланова, Пластические массы, 1960, № 8, стр. 31.
6. Л. В. Сергеев, Оптико-механическая промышленность, 1957, № 1, стр. 45.
7. N. M. Trivisonno, L. H. Lee, S. M. Skinner, Industr. and Engng Chem., 50, 912, 1958.
8. J. E. Rutzler, Adhesives Age, 2, 39, 1959. (Сб. Химия и технология полимеров, Изд. ин. лит., М., 1960, № 10, стр. 138).
9. А. Я. Королев, Сб. Клей и склеивание, Оборонгиз, М., 1960, стр. 35.
10. С. С. Вуюцкий, Аутогезия и адгезия высокополимеров, Ростехиздат, М., 1960.
11. С. С. Вуюцкий, В. Л. Вакула, Высокомолек. соед., 2, 51, 1960.
12. В. Л. Вакула, Хэ Юнь-цзуй, В. Е. Гуль, С. С. Вуюцкий, Высокомолек. соед., 2, 636, 1960.
13. В. Л. Вакула, С. С. Вуюцкий, Коллоидн. ж., 23, 672, 1961.
14. А. И. Шаповалова, С. С. Вуюцкий, А. П. Писаренко, Коллоидн. ж., 18, 485, 1956.
15. С. С. Вуюцкий, А. И. Шаповалова, А. П. Писаренко, Коллоидн. ж., 19, 274, 1957.
16. А. Г. Шварц, Коллоидн. ж., 18, 755, 1956; Ж. физ. химии, 32, 718, 1958.

17. Р. Бэррер, Диффузия в твердых телах, Изд. ин. лит., М., 1948.
18. В. А. Пчелин, Измерение активности водородных ионов, Гизлэгпром, 1955, стр. 42.
19. T. Poulter, R. Wilson, Phys. Rev., **40**, 877, 1932.
20. E. Andrade, Int. Conf. Phys., **2**, 112, 1934.
21. E. Andrade, T. Martin dall, Phil. Trans., **235**, 69, 1935.
22. Г. А. Натрикейев, Сб. Прочность связи между элементами резино-тканевых многослойных изделий в производстве и эксплуатации, Госхимиздат, Л., 1956, стр. 78.
23. А. Я. Королев, Сб. Клей и технология склеивания, Оборонгиз, 1960, стр. 35
24. D. Taylor, J. E. Rutzler, Industr. and Engng. Chem., **50**, 928, 1958.

**ADHESION OF POLYMERS TO SILICATE GLASS. I. ADHESION OF VARIOUS ELASTOMERS**

*S. S. Voyutskii, V. E. Gul, Chzhan In'si, V. L. Vakula*

**S u m m a r y**

The adhesion to silicate glass of elastomers of varying chemical nature and molecular weight has been investigated. It has been shown that the adhesion depends upon the time and temperature of contact just as in the case of the adhesion of elastomers to polymer substrates. All factors favoring diffusion of the elastomers have been found to enhance their adhesion to glass. The data obtained lead to the conclusion that diffusion processes play an important part in the formation of the elastomer to glass adhesion bond.