

АДГЕЗИЯ ПОЛИМЕРОВ К СИЛИКАТНОМУ СТЕКЛУ

II. О ХАРАКТЕРЕ РАЗРУШЕНИЯ АДГЕЗИОННОЙ СВЯЗИ ПРИ РАССЛАИВАНИИ
СКЛЕЕК ЭЛАСТОМЕР — СТЕКЛО

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

В настоящее время широкое распространение получили представления о том, что разрушение более или менее прочного kleевого соединения всегда носит когезионный характер. Согласно Бикерману [1—3], если адгезионное соединение разрушается по межфазному слою, то или адгезионная связь была получена не надлежащим образом, или для ее получения был применен неподходящий адгезив. Марфи [4] также считает, что адгезионного разрушения соединения практически никогда не происходит. Даже в том случае, когда по внешнему виду оно носит адгезионный характер, на самом деле на субстрате остается тончайший слой адгезива.

При таком положении интересно было исследовать характер разрушения соединений эластомер — силикатное стекло, являвшихся предметом изучения в предыдущей работе и изготовленных методом прикатывания к стеклу полученных на ткани пленок полимера [5].

Исследование характера разрушения адгезионной связи путем определения смачиваемости поверхностей водой. С этой целью каплю воды, всегда одного и того же размера, наносили с помощью пипетки на пленку адгезива или на стекло до и после его контакта с эластомером. Силуэт образовавшейся капли после 30 сек. ее контакта с подложкой с помощью проэкционного фонаря, специально приспособленного для этой цели, проэцировали непосредственно на фотобумагу. На полученном снимке с помощью обычно принятых в этом случае методов [6] определяли краевой угол θ , образуемый каплей воды с подложкой, и вычисляли смачивание $B = \cos \theta$. Как правило, за 30 сек. краевой угол достигал постоянного значения.

На рис. 1, а, б и в изображены кривые, характеризующие смачивание водой стекла после его контакта с различными полимерами в течение 30 мин. при разных температурах. На тех же рисунках для сравнения приведены также данные о смачивании стекла, не бывшего в контакте с полимерами, но подвергнутого нагреванию в аналогичных условиях. Наконец, на рисунках приведены кривые, характеризующие изменение адгезии эластомеров к стеклу с повышением температуры контакта. Адгезия определялась при комнатной температуре путем расслаивания склеек эластомер — стекло по методу, описанному в работе [5].

Из рис. 1, а, относящегося к полизобутилену с молекулами весом 200 000, можно видеть, что смачивание стекла после контакта с полимером резко снижается с повышением температуры прогрева склейки, в то время как контрольная кривая, изображающая такую же зависимость для стекла не бывшего в контакте, показывает слабое понижение смачивания от температуры. Это, конечно, указывает на то, что после контакта с полимером на стекле остается полизобутилен в тем больших количествах,

чем выше была температура контакта. Слой полизобутилена на стекле, очевидно, не может быть сплошным, так как в противном случае падение смачивания после контакта должно было бы быть одинаковым для всех температур контакта и равным смачиванию водой пленки полимера, которое равно по нашим определениям 0,01. Следует заметить, что визуально присутствие такого слоя на поверхности субстрата после удаления полимера обнаружить не удавалось. Иначе говоря, разрушение склейки, при наблюдении невооруженным глазом в данном случае носило адгезионный характер.

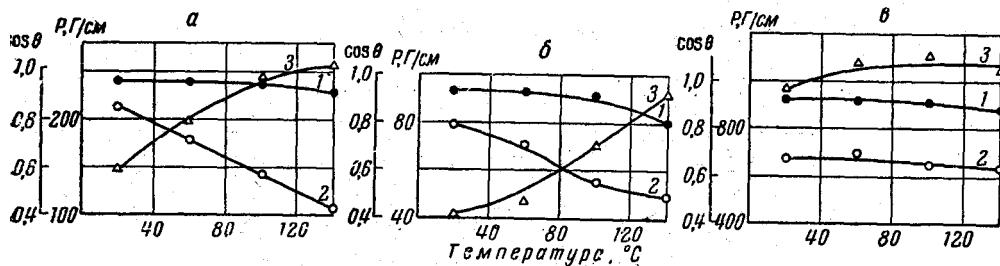


Рис. 1. Смачивание водой стекла до и после его контакта с полизобутиленом (а); с натуральным каучуком (б); с полихлоропреном (в) в зависимости от температуры термообработки стекла или склейки.

1 — смачивание стекла, не находившегося в контакте с полимером; 2 — то же после его контакта с полимером; 3 — адгезия полимера к стеклу

Объяснение некоторого понижения смачивания стекла, не находившегося в контакте с полимером, при увеличении температуры термообработки, очевидно, следует объяснить удалением с поверхности стекла адсорбированной влаги и явлениями дегидратации.

Что касается адгезии полизобутилена к стеклу, то характер соответствующей кривой на рис. 1, а указывает на увеличение адгезии с повышением температуры контакта. Это обстоятельство, равно как и ухудшение смачивания субстрата водой после расслаивания, указывает на то, что с повышением температуры контакта прочность адгезионного шва возрастает и при разрушении склейки на субстрате остается все более сплошной слой полимера. Судя по кривым, приведенным на рис. 1, б, аналогичные зависимости наблюдаются и для пары стекло-натуральный каучук. Смачивание водой натурального каучука по нашим данным равно нулю.

Иная картина имеет место на рис. 1, в, где представлены данные для пары: стекло — полихлоропрен. В этом случае смачивание водой стекла после его контакта с полимером весьма мало зависит от температуры контакта. Однако по своей величине смачивание такого стекла все же значительно отличается от смачивания стекла, не бывшего в контакте с полимером. Малая зависимость величины смачивания от температуры контакта в случае полихлоропрена объясняется, вероятно, тем, что этот полимер, обладающий большой адгезией к стеклу, образует на субстрате после расслаивания склейки почти сплошную тончайшую пленку. Это подтверждает и сравнительно небольшое увеличение адгезии полимера к стеклу при повышении температуры прогрева склейки. Смачивание самого полихлоропрена водой по нашим измерениям составляло довольно большую величину — 0,50, что объясняется, конечно, относительно высокой его полярностью. Опыты, поставленные с бутадиенакрилонитрильным сополимером СКН-40, не дали положительных результатов — значения смачивания для стекла, не соприкасавшегося с СКН-40, для стекла, находившегося в контакте с полимером, и для пленки самого СКН-40 оказались весьма близкими, что находит свое объяснение в высокой полярности этого полимера.

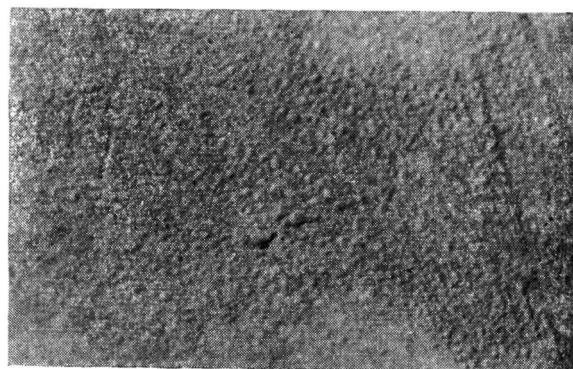


Рис. 2. Поверхность силикатного стекла ($\times 8000$)

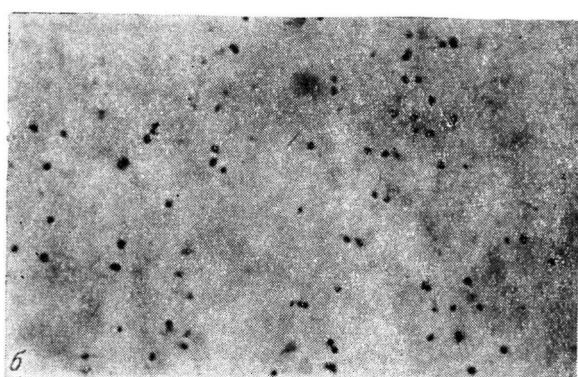
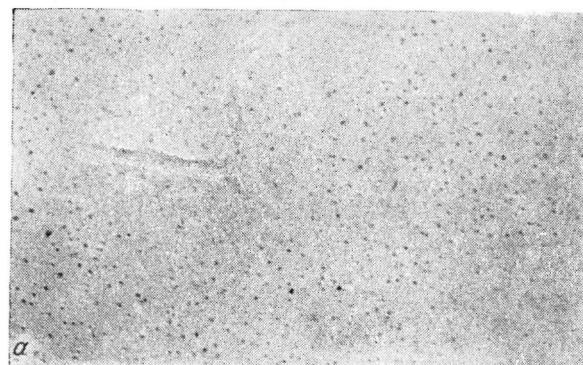


Рис. 3. Поверхность стекла после контакта с полизобутиленом (а),
натуральным каучуком (б), полихлоропреном (в) в течение 30 мин.
при температуре: а, б — 140°, в — 20° ($\times 8000$)

Электронномикроскопическое исследование характера разрушения адгезионной связи¹. Для определения характера разрушения склейки эластомер — стекло с помощью электронного микроскопа с субстрата, до и после его контакта с адгезивом, снимали обычным способом кварцевые или угольные реплики, оттеняли их в некоторых случаях хромом и затем рассматривали в электронном микроскопе ЭЛМИД-2. Изображения наиболее интересных препаратов фотографировали. Некоторые из характерных снимков приведены выше.

На рис. 2 приведена более или менее типичная электронная микрофотография оттененной хромом кварцевой реплики, полученной с поверхности стекла, использованного для получения склеек в данной работе. В некоторых местах заметны царапины, в других местах видны мельчайшие раковины, характерные для поверхности стекла. Следует заметить, что поверхность стекла весьма неоднородна и очень часто в разных местах обладает различным строением. Поэтому дать характерный снимок такой поверхности весьма затруднительно.

Рис. 3, а характеризует поверхность стекла после контакта с полизобутиленом молекулярного веса 200 000 в течение 30 мин. при температуре 140°.

На поверхности стекла можно видеть множество мелких пятен, очевидно, представляющих собою частицы полимера, оставшиеся на стекле после расслаивания склейки.

Рис. 3, б дает представление о поверхности стекла после отслаивания от него пленки натурального каучука. Условия контакта натурального каучука со стеклом были такими же. Частиц полимера, оставшихся на субстрате, в этом случае значительно меньше, а размер их несколько больше, чем в случае полизобутилена. Это вполне отвечает и меньшей прочности адгезионной связи, что видно из сравнения кривых рис. 1, а и б.

Рис. 3, в изображает поверхность стекла после отделения от него пленки полихлоропрена.

Контакт полимера и субстрата осуществлялся в этом случае в продолжение 30 мин. при комнатной температуре. Несмотря на сравнительно низкую температуру контакта, на стекле осталось очень большое количество полимера, что хорошо согласуется с высокой адгезией полихлоропрена к стеклу.

Таким образом, результаты определения характера расслаивания склеек с помощью электронного микроскопа в общем хорошо согласуются с той картиной, которая получается при изучении характера разрушения склейки с помощью определения краевого угла, образуемого на поверхности субстрата каплей воды.

Выводы

1. Разработан метод определения характера разрушения адгезионной связи полимер — стекло с помощью определения краевого угла, образуемого каплей воды на адгезиве и на субстрате до получения склейки и после ее расслаивания. Метод этот позволяет констатировать присутствие адгезива на поверхности субстрата даже тогда, когда визуальное наблюдение говорит об адгезионном характере разрушения склейки.

2. Показано, что результаты, полученные с помощью этого метода, в общем хорошо согласуются с той картиной, которая получается при изучении характера разрушения с помощью электронного микроскопа.

3. Установлено, что при расслаивании склеек полизобутилена с молекулярным весом 200 000, натурального каучука и полихлоропрена часть эластомера всегда остается на поверхности склейки. При этом коли-

¹ Электронномикроскопические исследования в этой работе были выполнены Н. М. Фодиман и З. М. Устиновой.

чество полимера, остающегося на стекле, и сплошность слоя увеличиваются с повышением температуры контакта и с возрастанием адгезии полимера к стеклу (натуральный каучук — полизобутилен с молекулярным весом 200 000 — полихлоропрен).

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

Поступила в редакцию
15 II 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. J. J. Bikerman, J. Colloid Sci., 2, 163, 1947.
2. J. J. Bikerman, J. Appl. Phys., 28, 1484, 1957.
3. J. J. Bikerman, Proc. Second International Conference of Surface Activity, London, 3, 427, 1957.
4. J. F. Migray, Adhesives Age, 3, 22, 1960.
5. С. С. Вояцкий, В. Е. Гуль, Чжан Инь-си, В. Л. Вакула, Высокомолек. соед., 4, 285, 1962.
6. В. Е. Гуль, Р. Я. Файнберг, М. Г. Майзель, В. Г. Раевский, Изв. высш. уч. зав.; Химия и химическая технология, 2, 270, 1959.

ADHESION OF POLYMERS TO SILICATE GLASS. II. THE NATURE OF THE ADHESIVE BOND RUPTURE IN THE SEPARATION OF ELASTOMER TO GLASS JOINTS

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

S u m m a r y

Determination of the contact angle of a water drop on the surface of glass before and after its contact with polymer as well as electron microscopic studies of the surfaces showed the presence of adhesive on the substrate even in such cases when visual observation led to the conclusion of the adhesive character of rupture of the bond.