

АДГЕЗИЯ ПОЛИМЕРОВ К МЕТАЛЛАМ

I. АДГЕЗИЯ РАЗЛИЧНЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ К АЛЮМИНИЮ И ЦИНКУ

С. С. Вуюцкий, Ю. И. Маркин

Адгезия полимеров к металлам в настоящее время привлекает к себе большое внимание химиков и технологов [1—7]. Однако, несмотря на огромную практическую значимость этой проблемы, механизм адгезии полимеров к металлическим поверхностям изучен крайне слабо.

В данном сообщении приводятся некоторые экспериментальные результаты изучения адгезии различных эластомеров к двум весьма практическим важным металлам — алюминию и цинку.

Объекты исследования и методика экспериментов

В качестве адгезивов мы использовали набор технических эластомеров самой различной природы. В виде неполярных эластомеров были взяты два сорта натурального каучука (светлый креп и смокед-шифт), полизобутилены различного молекулярного веса (П-85, П-118, П-155 и П-200 с молекулярными весами 93 000, 126 000, 148 000 и 213 000 соответственно), а также различные синтетические сополимеры — натрийбутадиеновые (СКБ-35 пластичностью 0,35 по Вильямсу; рафинированный диэлектрический СКБ-РД-35 с пластичностью 0,35), бутадиенстирольные с различным содержанием стирола в молекуле (СКС-10 и СКС-30, содержащие 10 и 30% стирола и маслонаполненный сополимер низкотемпературной полимеризации СКС-30АМ, содержащий 30% стирола), а также бутадиенметилстирольный сополимер СКМС-30, содержащий 30% метилстирола. В качестве полярных эластомеров были использованы полихлорпропен, бутадиенакрилонитрильные сополимеры с различным содержанием нитрила (СКН-18, СКН-26 и СКН-40, содержащие соответственно около 18, 26 и 40% нитрила акриловой кислоты в молекуле), хлорсульфополиэтилен и бутадиенстирольный сополимер СКС-30-4, содержащий в молекуле 30% стирола и 1,25% метакриловой кислоты. Все использованные в работе эластомеры полностью отвечали существующим техническим условиям.

В качестве субстратов были использованы алюминий и цинк в виде тонкой и весьма гибкой фольги, что позволило применить методику определения адгезии путем раславливания склеек [8, 9]. Алюминиевая фольга имела толщину 50 μ (ГОСТ 618—50). Содержание алюминия в такой фольге не меньше 99,5% (ГОСТ 3549—55). Цинковая фольга была толщиной 70 μ (ТУ 256—59). Содержание цинка в фольге составляло не менее 99,96% (ГОСТ 3640—47).

Алюминиевая и цинковая фольги были получены нами непосредственно от предприятия-изготовителя. Для того чтобы воспрепятствовать увеличению толщины окисной пленки на поверхности металла при хранении [10], фольгу сохраняли в герметически закрытом сосуде в присутствии поглотителя кислорода и влаги.

Оба вида фольги имели визуально вполне гладкую поверхность. Во всех экспериментах мы использовали фольгу из одних и тех же рулонов. Подготовку поверхности металла производили путем простой протирки фольги несколькими ватными тампонами, обильно смоченными растворителем, примененным для приготовления раствора адгезива.

Склейки изготавливали следующим образом: адгезив в виде 8—10%-ного раствора в перегнанном бензине или бензоле наносили отдельными слоями на полоску фольги, натянутую на горизонтально расположенное стекло. Каждую нанесенную порцию раствора возможно более равномерно распределяли по поверхности субстрата и затем образовавшемуся слою, перед нанесением следующей порции раствора, давали подсохнуть в течение 15 мин. После нанесения последней порции раствора, не давая растворителю улетучиться, на слой непросохшего адгезива накладывали слой тонкой ткани (перкаля) с последующим осторожным приглаживанием ее к полимеру. Это обеспечивало прочное соединение укрепляющей ткани с адгезивом. Описанный способ изготовления склеек несколько отличается от использованных нами ранее [8, 11].

Изготовленные таким образом склейки оставляли на воздухе при комнатной температуре до полного удаления растворителя, что контролировалось по весу. Обычно время улетучивания растворителя не превышало 10—12 суток. По истечении этого времени полоску фольги с нанесенным на нее адгезивом разрезали на образцы для испытания нужной ширины.

Расслаивание склеек производили под углом 90° на адгезиометре ЦНИКЗ по обычной методике [9]. Все приведенные в настоящей работе экспериментальные данные являются, как правило, средними из пяти отдельных определений, причем воспроизводимость результатов была вполне удовлетворительной. При расслаивании склеек тщательно контролировали характер разрушения склейки с помощью бинокулярного микроскопа.

Экспериментальные результаты

В работе было исследовано влияние на адгезию химической природы, молекулярного веса и полярности адгезива. Влияние всех этих факторов было исследовано как на непрогретых склейках, так и на склейках, подвергнутых в течение часа термической обработке при разной температуре. Кроме того, поскольку на сопротивлении расслаиванию склеек может оказываться толщина слоя адгезива и скорость расслаивания, были поставлены эксперименты по выявлению влияния и этих факторов.

Влияние толщины слоя адгезива. На рис. 1 представлены результаты расслаивания склеек полихлоропрен — алюминиевая фольга, у которых толщина слоя адгезива варьировалась в значительных пределах. Расслаивание склеек производилось со скоростью 0,1 см/сек. Можно видеть, что после того, как слой эластомера достиг определенной толщины, сопротивление расслаиванию перестает зависеть от толщины слоя. Это соответствует результатам, полученным при расслаивании склеек полимер — полимер [9, 11] и полимер — силикатное стекло [8]. Причины установленной зависимости достаточно подробно обсуждены в монографии [6].

Поскольку сопротивление расслаиванию приобретает постоянные значения при толщине, равной примерно 120—140 μ , все дальнейшие эксперименты проводили со склейками, у которых толщина слоя эластомера составляла 180—200 μ .

Влияние скорости расслаивания. На рис. 2 представлена зависимость сопротивления расслаиванию склеек неполярных (П-85, П-200) и полярных (СКН-40, хлорсульфополиизилен) эластомеров с алюминиевой фольгой от скорости расслаивания. Во всех случаях разрушение склеек носило адгезионный характер. Вид графиков позволяет сделать весьма важный вывод, что сопротивление расслаиванию склеек зависит от скорости расслаивания в случае неполярных эластомеров и не зависит в случае полярных.

Рис. 2. Влияние на сопротивление расслаиванию P скорости расслаивания V :

1 — склейка хлорсульфополиизилен — алюминий; 2 — склейка П-85 — алюминий; 3 — склейка П-200 — алюминий; 4 — склейка СКН-40 — алюминий

адгезионный характер. Вид графиков позволяет сделать весьма важный вывод, что сопротивление расслаиванию склеек зависит от скорости расслаивания в случае неполярных эластомеров и не зависит в случае полярных.

При изучении зависимости сопротивления расслаиванию от скорости расслаивания нами было обнаружено, что склейки ряда неполярных эла-

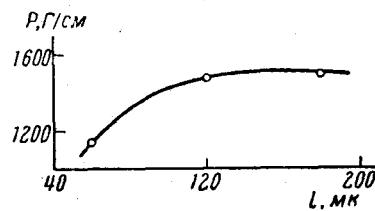


Рис. 1. Влияние на сопротивление расслаиванию P склейки полихлоропрен — алюминий толщины слоя адгезива l

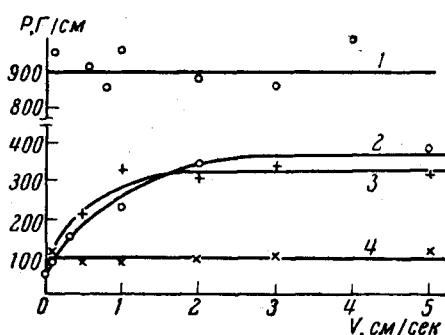


Рис. 2. Влияние на сопротивление расслаиванию P скорости расслаивания V :

1 — склейка хлорсульфополиизилен — алюминий; 2 — склейка П-85 — алюминий; 3 — склейка П-200 — алюминий; 4 — склейка СКН-40 — алюминий

Таблица 1

Сопротивление расслаиванию склеек различных эластомеров с алюминием и цинком

№ п.п.	Эластомер	Склейки с алюминиевой фольгой						Склейки с цинковой фольгой					
		температура термообработки склейки, °С						сопротивление расслаиванию, Г/см					
		не обра- ботан	50	75	100	125	150	не обра- ботан	50	75	100	125	150
сопротивление расслаиванию, Г/см													
1	Светлый крен	30	60	70	80	100	340 *	0	0	0	0	10	70 *
2	Смокед-шит	30	60	70	80	100	370 *	0	0	0	0	5	280 *
3	П-85	140	140	154	160	170	170	110	115	164	163	148	151
4	СКБ-35	320	320	320	320	Не опр.	520	210	240	225	210	Не опр.	230
5	СКБ-РД-35	390	310	320	340	То же	490	250	250	232	220	То же	220
6	СКС-10	77	Не определены	68	Не определены	57	Не определены	60	Не определены	60	Не определены	60	Не определены
7	СКС-30	45	То же	47	То же	15	То же	39	То же	39	То же	39	То же
8	СКС-30АМ	15	15	20	30	30	360 *	10	10	10	10	0	0
9	СКМС-30	5	5	5	5	5	5	10	10	15	60	60	60
10	Полихлоропрен	930	870	780	720	720	Не опр.	750	620	650	690	1020	970
11	СКН-40	100	104	110	115	145	220	20	20	20	20	20	Не опр.
12	Хлорсульфополиэти- лен	800	730	290	0	110	215	275	230	230	125	5	0

* Сопротивления расслаиванию склеек, показавшие когезионное разрушение.

стомеров с алюминиевой и цинковой фольгой при медленном расслаивании ($0,1 \text{ см/сек}$) показывали когезионный характер разрушения, а при достаточно быстром расслаивании (1 см/сек) разрушение имело адгезионный характер. Сюда относились склейки, полученные с применением СКБ-35, СКБ-РД-35, СКС-10 и СКС-30. Поскольку нас интересовала адгезия эластомеров, в дальнейшем расслаивание склеек, полученных с этими эластомерами, производили всегда со скоростью 1 см/сек . Склейки всех остальных эластомеров, показавшие адгезионный характер разрушения при всех скоростях расслаивания, подвергали расслаиванию со скоростью $0,1 \text{ см/сек}$.

Из сказанного следует, что все приводимые нами значения адгезии для склеек, показавших скорость зависимость, достаточно условны.

Влияние природы полимера. В табл. 1 приведены значения сопротивления расслаиванию склеек ряда эластомеров с алюминиевой и цинковой фольгой, как непрогретых, так и прогретых при различных температурах в течение часа.

При сравнении значений адгезии, отвечающих одинаковым температурам термообработки, прежде всего бросается в глаза сравнительно низкая адгезия всех неполярных эластомеров. При этом адгезия натурального каучука к алюминию весьма незначительна, а к цинку совсем отсутствует вплоть до 125° . Малая адгезия натурального каучука к металлам хорошо согласуется с неоднократно отмечавшейся в литературе плохой адгезией этого эластомера к другим субстратам [12].

Адгезия полизобутилена с молекулярным весом 93 000 к обоим металлам оказалась значительно выше, чем адгезия натурального каучука, несмотря на насыщенность молекул полизобутилена.

Относительно высокая для неполярных эластомеров адгезия к алюминию и цинку наблюдалась у натрийбутадиеновых полимеров. Исследованиями последних лет установлено, что полибутадиен обладает вообще довольно высокими адгезионными свойствами [12].

Бутадиенстирольные сополимеры показали адгезию к металлам значительно более низкую, чем полибутадиен, причем адгезия была меньше у сополимера, содержащего большее количество фенильных групп. Ничтожную адгезию к металлам проявил бутадиенметилстирольный сополимер. Маслонаполненный бутадиенстирольный сополимер СКС-30-АМ показал адгезию меньшую, чем не содержащий масла сополимер СКС-30. Последнее, вероятно, связано с выпотеванием масла из каучука.

В общем можно сказать, что при рассмотрении адгезии неполярных эластомеров различного строения к металлам обнаруживаются зависимости, аналогичные тем, которые характерны для адгезии этих эластомеров к высокомолекулярным субстратам: адгезия всегда падает с уменьшением гибкости молекулярной цепи и с увеличением числа или размера боковых привесков [6, 12].

Полярные эластомеры, судя по данным табл. 1, проявляют гораздо большую адгезию к металлам. Незначительную адгезию к металлам из испытанных полярных эластомеров показал только сополимер СКН-40.

Весьма интересные зависимости можно установить при рассмотрении влияния на адгезию температуры термообработки склеек. Адгезия к алюминию и цинку неполярных эластомеров, имеющих сравнительно гибкие макромолекулы без массивных боковых привесков (натуральный каучук, П-85, СКБ-35, СКБ-РД-35), как правило, возрастает с повышением температуры термообработки. Для неполярных бутадиенстирольных и бутадиенметилстирольных эластомеров, макромолекулы которых содержат громоздкие боковые привески, адгезия в основном не зависит от температуры термообработки.

Повышение температуры прогрева сравнительно мало влияет на адгезию полихлорпрена к металлам, приводит к повышению адгезии бутадиенакрилонитрильного каучука к алюминию и снижает адгезию хлор-

Таблица 2

Сопротивление расслаиванию склеек полизобутиленов различного молекулярного веса с алюминием и цинком

№ п.п.	Эластомер	Склейки с алюминиевой фольгой						Склейки с цинковой фольгой					
		температура термообработки склейки, °С											
		не обра- ботан	50	75	100	125	150	не обра- ботан	50	75	100	125	150
сопротивление расслаиванию, Г/см													
1	П-85, $M = 93\ 000$	140	140	154	160	170	170	110	115	164	163	148	151
2	П-118, $M = 126\ 000$	152	152	150	158	155	143	123	123	130	146	133	134
3	П-155, $M = 148\ 000$	150	152	144	156	148	150	94	121	139	150	145	144
4	П-200, $M = 213\ 000$	115	115	90	93	96	115	65	40	40	40	40	40

Таблица 3

Сопротивление расслаиванию склеек полярных эластомеров с алюминием и цинком

№ п.п.	Эластомер	Склейки с алюминиевой фольгой						Склейки с цинковой фольгой					
		температура термообработки склейки, °С											
		не обра- ботан	50	75	100	125	150	не обра- ботан	50	75	100	125	150
сопротивление расслаиванию, Г/см													
1	СКГ-30	45	Не определены	47	Не определены	15	Не определены	39	Не определены	670	2900		
2	СКГ-30-1	320	320	375	540	920	3000*	90	90	160	280		
3	СКН-18	950*	1000*	1100*	1660*	1800*	2000*	1350*	1280*	1150*	1210*	1280*	3160*
4	СКН-26	40	60	90	920**	1500*	2000*	10	10	10	30	110	Не опр.
5	СКН-40	100	104	110	115	145	220	20	20	20	20	20	То же

* Сопротивления расслаиванию склеек, показавшие когезионное разрушение.

** Склейки, показавшие смешанное адгезионно-когезионное разрушение.

сульфополиэтилена к алюминию и цинку вплоть до нуля. Резкое падение адгезии хлорсульфополиэтилена с повышением температуры термообработки склейки объясняется, вероятно, тем, что продукты термического разложения этого нетермостойкого эластомера взаимодействуют с металлом и образуют на его поверхности слой малопрочного соединения. На термическое разложение хлорсульфополиэтилена при температурах выше 100° указывает появление в полимере пор и потемнение полимера в месте контакта с металлом. О возможности же взаимодействия продуктов термического разложения с металлом свидетельствует то, что, например, в случае склеек хлорсульфополиэтилена с цинком субстрат после прогрева приобретает сильный металлический блеск, указывающий на исчезновение с его поверхности окисной пленки.

Влияние молекулярного веса. В табл. 2 приведены значения сопротивления расслаиванию склеек полизобутиленов различного молекулярного веса с обоими металлами. Расслаивание производили со скоростью $0,1 \text{ см/сек}$. Во всех случаях разрушение склеек при расслаивании носило адгезионный характер.

Как можно видеть, адгезия полизобутилена к алюминию и цинку с повышением молекулярного веса в общем падает, хотя и не столь значительно, как это наблюдалось в случае адгезии к высокомолекулярному субстрату [6]. Повышение температуры термообработки влияет положительно на адгезию полимера к металлам только в случае полизобутилена достаточно низкого молекулярного веса (93 000).

Влияние полярности полимера. В табл. 3 приведены значения сопротивления расслаиванию склеек алюминия и цинка с полярным бутадиенстирольным сополимером, содержащим 1,25% метакриловой кислоты. Для сравнения в эту же таблицу включены значения сопротивления расслаиванию тех же металлов с бутадиенстирольным сополимером, содержащим столько же стирола, но не содержащим метакриловой кислоты. Расслаивание склеек велось со скоростью 1 см/сек .

Как следует из данных таблицы, адгезия карбоксилсодержащего бутадиенстирольного сополимера во много раз выше адгезии бутадиенстирольного сополимера, не содержащего метакриловой кислоты. При этом, если адгезия бутадиенстирольного сополимера к алюминию не зависит, а к цинку слабо зависит от температуры прогрева склейки, то в случае карбоксилсодержащего аналога адгезия весьма резко возрастает с увеличением температуры термообработки.

В той же таблице приведены значения сопротивления расслаиванию склеек алюминия и цинка с бутадиенакрилонитрильными сополимерами, содержащими различные количества нитрила акриловой кислоты. Расслаивание всех этих склеек велось со скоростью $0,1 \text{ см/сек}$. Из табл. 3 следует, что максимальная адгезия в случае бутадиенакрилонитрильных эластомеров отвечает содержанию 18% нитрила акриловой кислоты. Адгезия каучука с таким количеством нитрила к металлам настолько велика, что склейки при расслаивании во всех случаях показали когезионный характер разрушения.

С повышением температуры термообработки адгезия бутадиенакрилонитрильных полимеров к обоим металлам, как правило, возрастает, иногда настолько, что склейки при расслаивании показывают когезионное разрушение.

Обсуждение результатов

Нам представляется, что приведенные выше данные позволяют говорить о различном механизме адгезии к металлическим поверхностям неполярных и полярных эластомеров.

Адгезию инертных неполярных эластомеров трудно объяснить химическим взаимодействием их молекул с металлом, несмотря на то, что некоторые исследователи даже предлагали схемы для такого взаимодействия.

вия [7]. Трудно также допустить, что адгезия в этом случае осуществляется за счет взаимодействия с металлом полярных групп, появившихся в примененных нами полимерах в результате их окисления воздухом или иных причин. Проще всего объяснить наблюдающуюся в этом случае сравнительно невысокую адгезию либо возникновением на межфазной границе двойного электрического слоя [2], либо действием дисперсионных сил [14].

Учитывая дефектность всякой металлической поверхности и наличие на ней окисной пленки, можно представить себе, что адгезия в этом случае должна значительно возрастать вследствие затекания полимера в дефекты или в результате диффузии его молекул в сравнительно рыхлый слой окиси. На значение диффузии для адгезии неполярных полимеров к металлам указывает то, что в этом случае положительно влияют все факторы, повышающие адгезию эластомеров к полимерным же субстратам, когда роль диффузионных явлений не вызывает сомнений. Привлекать для объяснения благоприятного действия на адгезию вышеперечисленных факторов соображения в духе, развиваемых Тейлором и Ратцлером [15], едва ли целесообразно вследствие малой величины дипольных моментов групп, содержащихся в молекулах неполярных эластомеров.

На роль диффузии при образовании адгезионной связи между эластомером и металлом указывает и установленная нами в этом случае зависимость сопротивления расслаиванию склейки от скорости расслаивания. В самом деле, явление разрушения адгезионной связи в результате «вытаскивания» из субстрата продиффундировавших в него участков макромолекул должно иметь релаксационную природу и потребная для этого сила должна зависеть от скорости расслаивания.

Конечно, вопрос о том, насколько диффузия эластомера в окисную пленку способствует установлению прочной адгезионной связи, может быть решен окончательно только после опытов с ювелирными металлическими поверхностями. Такие опыты в настоящее время нами проводятся.

Иначе следует объяснить адгезию к алюминию и цинку полярных полимеров. В этом случае сопротивление расслаиванию склеек обычно сравнительно велико и не зависит от скорости расслаивания. Действие факторов, положительно влияющих на адгезию к металлам неполярных полимеров, либо отсутствует, либо сказывается далеко не столь заметно. Все это позволяет думать, что адгезия полярных каучуков к металлам определяется гораздо более интенсивными силами, а роль диффузии в этом случае невелика.

Природа сил, обусловливающих прилипание полярных эластомеров к металлам, может быть различной в зависимости от природы эластомера.

В случае карбоксилсодержащего бутадиенстирольного сополимера сравнительно малая адгезионная прочность непрогретых склеек объясняется, вероятно, либо возникновением связи по полярным группам, либо образованием водородных связей между карбоксильными группами полимера и пленкой окислов на поверхности металла [15]. Высокая адгезия этого же полимера к металлу после прогрева склеек при температуре 100° и выше безусловно связана с образованием ионной связи в результате хемосорбции [7]. В образовании такой ионной связи может принимать участие, с одной стороны, ионогенная карбоксильная группа, а с другой — ионы кислорода окисла металла или ионы самого металла [7, 16]. То, что, несмотря на ионную природу связи, разрушение склейки при расслаивании носит адгезионный характер, объясняется, очевидно, сравнительно малым содержанием карбоксильных групп в адгезиве. В таких условиях при расслаивании должен происходить разрыв редких, хотя и прочных ионных связей.

Адгезия полихлоропрена и хлорсульфополиэтилена к алюминию и цинку определяется, вероятно, главным образом образованием связей диполь — диполь и ион — диполь, хотя не исключено и возникновение в

этом случае и чисто ионных связей. Причины понижения адгезионной прочности склейки хлорсульфополиэтилен — металл при ее прогреве рассмотрены выше.

Адгезия бутадиенакрилонитрильных сополимеров к металлам, согласно Ратцлеру [7], объясняется возникновением ионно-дипольных связей. Ухудшение адгезии с увеличением содержания нитрила в сополимере может являться следствием уменьшения гибкости макромолекулы, что ограничивает возможность укладки активных центров адгезива точно над активными центрами субстрата [17].

Возникает вопрос, почему диффузионные явления, имеющие большое значение в случае адгезии неполярного полимера к металлической поверхности, не проявляют себя заметным образом при адгезии к алюминию и цинку полярных эластомеров. Причина этого, вероятно, кроется в меньшей способности молекул полярных полимеров к микроброуновскому движению вследствие меньшей их гибкости и образования между полярными группами достаточно прочных связей. Правильность этого объяснения подтверждается заметным улучшением адгезии полярных эластомеров к поверхности металла после термообработки склейки. Повышение температуры всегда ведет к ускорению диффузии как в результате увеличения кинетической энергии отдельных сегментов молекулы, так и вследствие разрушения межмолекулярных связей.

В заключение заметим, что адгезия полярных каучуков к металлам может трактоваться не только с чисто химических позиций, но и исходя из известных взглядов Дерягина [2], согласно которым адгезия является следствием перемещения электрических зарядов на границе субстрат — адгезив.

Пользуемся случаем выразить благодарность В. И. Лихтману за ряд ценных советов при обсуждении постановки экспериментов.

Выводы

1. С помощью специально разработанной методики, заключающейся в измерении сопротивления расслаиванию склеек эластомера с гибкой металлической фольгой, была исследована адгезия к алюминию и цинку различных эластомеров, отличающихся друг от друга своим химическим строением и составом, молекулярным весом и полярностью.

2. Показано, что сопротивление расслаиванию склеек неполярных эластомеров с металлами невелико, возрастает с увеличением способности макромолекул к течению или диффузии и зависит от скорости расслаивания. Сказанное позволяет считать, что в этом случае адгезия определяется в основном дисперсионными силами и что прочность адгезионного шва зависит от затекания эластомера в дефекты поверхности или от диффузии его молекул в сравнительно рыхлую окисную пленку, всегда присутствующую на поверхности металла.

3. Установлено, что сопротивление расслаиванию склеек полярных эластомеров с металлами может достигать довольно больших значений, сравнительно мало связано со способностью молекул полимера к диффузии и не зависит от скорости, с которой производилось расслаивание склеек. Это позволяет сделать заключение, что адгезия в этом случае определяется значительно более сильными молекулярными взаимодействиями (взаимодействие диполь — диполь, или ион — диполь, водородная связь) или образованием химических связей.

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Buschan, *Rubber to Metal Bonding*, Crosby Lockwood & Son Ltd., London, 1948; Sec. Ed. 1959.
2. Б. В. Дерягин, Н. А. Кротова, Адгезия, Изд. АН СССР, М.—Л., 1949.
3. Адгезия, Клей, Цементы, Припои. Сборник под ред. Н. Деброина и Р. Гувинка, Изд. ин. лит., М., 1954.
4. Symposium, Adhesion and Adhesives, N.-Y., John Wiley & Sons, 1954.
5. С. К. Жеребков, Крепление резины к металлам, Госхимиздат. М., 1956.
6. С. С. Вояцкий, Аутогезия и адгезия высокополимеров, Ростехиздат, М., 1960.
7. J. E. Rutzler, *Adhesives Age*, 28, 1959 (Сб. Химия и технология полимеров), Изд. ин. лит., № 11, 134, 1960.
8. С. С. Вояцкий, В. Е. Гуль, Чжан Инь-си, В. Л. Вакула, Высокомолек. соед., 4, 85, 1962.
9. А. И. Шаповалова, С. С. Вояцкий, А. П. Писаренко, Коллоидн. ж., 18, 484, 1956.
10. Н. А. Шишаков, В. В. Андреева, Н. К. Андрющенко, Строение и механизмы образования окисных пленок на металлах, Изд. АН СССР, М., 1959, стр. 54.
11. В. Л. Вакула, С. С. Вояцкий, Коллоидн. ж., 23, 672, 1961.
12. С. С. Вояцкий, В. Л. Вакула, Высокомолек. соед., 2, 51, 1960.
13. В. Л. Вакула, Хе Юнь-чзуй, В. Е. Гуль, С. С. Вояцкий, Высокомолек. соед., 2, 636, 1960.
14. S. I. Czuzak, Symp. Adhesion and Adhesives N.-Y., John Wiley & Sons, 1954, p. 16.
15. D. Taylor, J. E. Rutzler, Industr. and Engng. Chem., 50, 928, 1958.
16. C. Frank, G. Kraus, A. Haefer, Industr. and Engng. Chem., 44, 1600, 1952.
17. Б. Трепнел, Хемосорбция, Изд. ин. лит., М., 1958.

ADHESION OF HIGH POLYMERS TO METALS. I. ADHESION OF VARIOUS ELASTOMERS TO ALUMINUM AND ZINC

S. S. Voyutskit, Yu. I. Markin

Summary

The adhesion to aluminum and zinc of elastomers varying in chemical structure and composition as well as molecular weight and polarity has been investigated with the aid of a specially devised technique consisting in measuring the resistance to separation of joints of the elastomer and flexible foils of the metal. The resistance to separation is not high with the non-polar elastomers and it increases with the capacity of the macromolecules for flow or diffusion. It also depends upon the separation rate. All this leads to the conclusion that in such cases the adhesion is determined mainly by dispersive forces and the strength of the joint depends upon the penetration of the elastomer into the surface defects or upon the diffusion of its molecules into the rather porous oxide film, always present on the surface of the metal. The resistance to separation of joints of polar elastomers may reach rather large values depending very little upon the diffusivity of the molecules and independent of the rate of separation. This shows that the adhesion in this case is due to much stronger intermolecular forces such as dipole-dipole, ion-dipole interactions or hydrogen bonding, or to the formation of chemical bonds.