

АДГЕЗИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ К СИЛИКАТНОМУ СТЕКЛУ

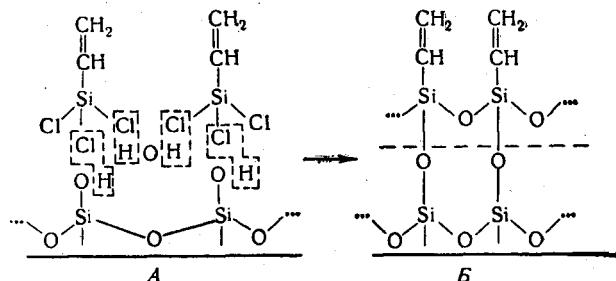
I. СПОСОБЫ ПОВЫШЕНИЯ АДГЕЗИИ НЕНАСЫЩЕННЫХ ПОЛИЭФИРНЫХ СМОЛ К ОПТИЧЕСКОМУ СТЕКЛУ

A. Байгожин, Л. В. Сергеев

В последние годы многие исследователи уделяют большое внимание вопросам адгезии полимерных смол к металлам, фарфору, стеклу и др. Особый интерес вызывает адгезия непредельных полиэфирных и эпоксидных смол к стекловолокну или стеклотканям при производстве стеклопластов, нашедших широкое практическое применение [1, 2, 3]. Опыт использования стеклопластов вызвал необходимость повышать их водостойкость, увеличивая адгезию смол к стекловолокну. С этой целью появились рекомендации о нанесении на поверхность стекла промежуточного слоя из ненасыщенных органических соединений, комплексных солей свинца, хрома, кобальта и различных жирных кислот [4, 5]. Интересным комплексным соединением оказался метакрилатхромхлорид, названный «воланом», который, гидролизуясь на поверхности стекла, образует слой молекул, содержащих метакрильную группу [6]. Последняя взаимодействует с непредельными группами полиэфирной смолы. Результаты обработки стекловолокна авторы оценивают по степени улучшения стабильности стеклопластика к воздействию воды и водяных паров. Такая обработка несколько улучшает влагостойкость стекловолокна [6].

Улучшение адгезии полиэфирных смол к стеклянной ткани обеспечивается при обработке последней четыреххлористым кремнием или незатвердевшей эпоксидной смолой, так как эти вещества соединяются химически как со стеклом, так и с синтетической смолой. Такая химическая адгезия позволяет избежать поглощения влаги стеклопластом, вызывающей его разрушение [7—10]. Лучшие результаты были получены при использовании для обработки поверхности стекла силианов типа $RSiX_3$, где R — алкенильный радикал, а X — галоид или этоксигруппа [7—9]. Известно, что алкил-, алкенилкремниевые соединения, содержащие реакционные группы такие, как галогены или алкоксигруппы, легко реагируют с поверхностью стекла, образуя химически связанные пленки полиалкил-, полиалкенилсиликсанов. В качестве алкенильных соединений кремния обычно используют винильные и аллильные соединения. Обработка стеклянного волокна может производиться либо в безводных условиях, в неполярном растворителе, либо в водно-спиртовых растворах, содержащих продукты частичного гидролиза алкенилалкоксисилианов или алкенилхлорсилианов [7—9].

При гидролизе винилтрихлорсилана в реакции участвуют водная пленка и группы гидроксила, имеющиеся на поверхности стекла. Реакцию винилтрихлорсилана с поверхностью стекла представляют следующей схемой [6]:



где *A* — поверхность стекла, *B* — модифицированная поверхность стекла.

Имеются работы, утверждающие, что адгезия органических пленок к стеклу возрастает, когда его поверхность покрыта алкильными группами [11].

Ковалентное привязывание различных радикалов к поверхности адсорбентов открывает возможности изготовления материалов с различными поверхностными свойствами и дальнейшего проведения на этих радикалах разнообразных органических и элементоорганических реакций [12, 13].

Многие исследователи полагают, что хорошая адгезия является следствием химической реакции между органическими смолами и стеклом, модифицированным кремнеорганическими соединениями. Образующаяся при этом химическая связь коренным образом должна отличаться от других типов связи нечувствительностью к изменению температуры, к действию влаги, растворителей. В литературе отсутствуют данные об оптимальных условиях нанесения алкинилхлорсиланов на поверхности оптических стекол различных марок и последующей прививки непредельных полимерных смол. Изучение процессов, протекающих между силикатными оптическими стеклами, промежуточными слоями и полимерными смолами, представляет бесспорный интерес.

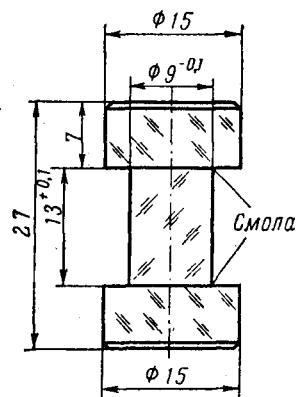
Предметом настоящей работы является изучение адгезии ненасыщенных полиэфирных смол к модифицированным и немодифицированным поверхностям оптического стекла. Наличие высокой адгезии органических смол к оптическому силикатному стеклу необходимо при склеивании оптических деталей, изготовлении копий дифракционных решеток и исправлении поверхностей оптических деталей органическими смолами [14].

Экспериментальные результаты и их обсуждение*

Для получения на поверхности стекла промежуточного слоя из реакционноспособных соединений нами применялись: винилтрихлорсилан, винилсиликонат натрия, аллилтрихлорсилан, гидридтрихлорсилан и диметилдихлорсилан. Для этого чистые стекла погружали в 0,1—0,5%-ные бензольные растворы винил-, аллил- и гидридтрихлорсиланов, а также диметилдихлорсилана. Через 15—20 мин. детали вынимали из раствора, промывали чистым бензолом и оставляли на воздухе при комнатной температуре в течение 24 час. После этого часть деталей прогревали при 110—120° в течение 30 мин. Если стекла обрабатывали винилсиликонатом натрия, то использовали 0,1—0,2%-ный водно-спиртовый раствор, в который детали погружали на 10 мин., а после высыхания прогревали 30 мин. при 130°.

Для определения величины адгезии нами применялся способ разрыва предварительно обработанных вышеуказанными соединениями и склеенных синтетическими смолами стеклянных деталей, конфигурация которых изображена на рисунке. Образец состоит из двух цилиндров диаметром 15 мм и высотою 7 мм каждый и вклеенного между ними цилиндра диаметром $9 \pm 0,1$ мм и высотою $13 \pm 0,1$ мм. Поверхности цилиндров, подлежащие склеиванию, обработаны по 14 классу (полированы) с общим отклонением от плоскости до одной интерференционной полосы и с местными ошибками до половины интерференционной полосы; чистота поверхностей, подлежащих склеиванию, до 4 класса; остальные поверхности цилиндров — по 6 классу. Непараллельность плоскостей торцов среднего цилиндра не более 5 μ.

Склейваемые полированные поверхности перед обработкой подвергали тщательной промывке в смеси петролейного эфира и спирта в соотношении 9 : 1. Склейивание велось непредельными гликолъяленатфталатными смолами марки ПН-1 и ПЭ-7-4. Отверждение смолы ПН-1 достигалось введением в нее 50%-ного раствора перекиси метилэтилкетона в диметилфталате в количестве 3% и 1%-ного раствора нафтената кобальта в стироле в количе-



Образец для испытания адгезии смолы к стеклу (в склеенном состоянии)

* В экспериментальной части работы принимала участие Н. С. Красикова.

стве 1 %. Отверждение смолы ПЭ-7-4 осуществлялось введением 5 % гидропекиси кумола и 1 %-ного раствора нафтената кобальта в стироле в количестве 1 %.

После склеивания детали прогревали в термостате при 100° в течение 1 часа, а затем их разрывали на машине ПМИ-100*. Результаты приведены в таблице.

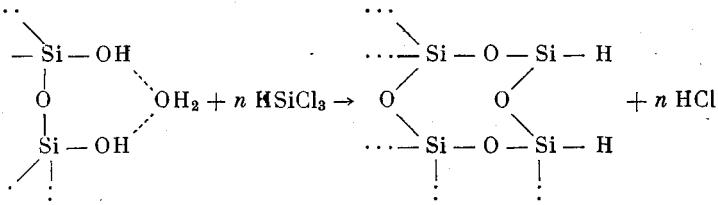
Влияние способа обработки поверхности оптического стекла К-8 на адгезию полиэфирных смол ПН-1 и ПЭ-7-4

химическая обработка	Обработка поверхности стекла		Средняя прочность склейки в кГ/см ² после прогрева при 100 °C 1 час		Количество измерений	
	термическая		смола ПН-1	смола ПЭ-7-4		
	°C	время, мин.				
Винилсиликат натрия	130	30	120	115	5	
Винилтрихлорсилан	120	30	116	116	10	
"	—	—	100*	90*	6	
Аллилтрихлорсилан	120	30	135	152	10	
"	—	—	100*	70	6	
Гидридтрихлорсилан	120	30	40	40	10	
"	—	—	36	40	5	
Без обработки	120	30	39	36	5	
Диметилдихлорсилан	120	30	0,5	0,5	5	

* Разрывы когезионные; остальные адгезионные.

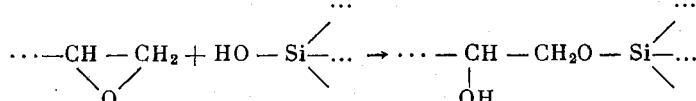
Как видно из таблицы, адгезия ненасыщенных полиэфирных смол к стеклам, обработанным винил-, аллилтрихлорсиланами и винилсиликатом натрия, увеличивается в 3—4 раза по сравнению с необработанными стеклами. Далее видим, что адгезия ненасыщенных полиэфирных смол к стеклу, обработанному диметилдихлорсиланом, практически отсутствует.

Замена групп OH стекла (в результате обработки стекла бензольным раствором гидридтрихлорсилана) никак не изменила адгезию ненасыщенных полиэфирных смол к его поверхности. Гидридтрихлорсилан, гидролизуясь за счет водной пленки и групп OH стекла, образует полигидридсилоксанную пленку. Реакцию гидридтрихлорсилана с поверхностью стекла можно представить следующей схемой:



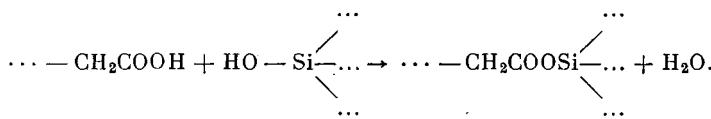
При этом связи —SiH, как правило, сохраняются (в случае отсутствия щелочей, фтористого водорода или окислителей). Установлено, что в среднем каждые 12—16 Å² приходятся на группу OH [15].

Группы OH стекла, вероятно, взаимодействуют с концевыми функциональными группами смол. Величина адгезии, по нашему мнению, зависит от характера функциональной группы смолы следующим образом. Например, при взаимодействии эпоксигрупп смолы со стеклом, по-видимому, происходит следующая реакция:



* Разрывная машина конструкции ИВС АН СССР.

При взаимодействии смолы, содержащей карбоксильные группы, с группами OH стекла, вероятно, протекает следующая реакция:



Как видно в первом примере, эпоксидная группа при взаимодействии с поверхностью стекла не выделяет никаких побочных продуктов. При этом получается прочная связь, которая имеет место при склеивании стекол эпоксидными смолами. Во втором примере видно, что смола, содержащая карбоксильные группы, при взаимодействии с группами OH стекла выделяет воду, которая может снизить прочность связи за счет обратной реакции. В то же время известно, что соединения кремния, содержащие группу $-\text{CH}_2\text{COOSi}-$, легко реагируют с водой, причем происходит

гидролиз по связи $-\text{CH}_2\text{COO}-\text{Si}-$ и образуется $\text{HO}-\text{Si}-$. Вода же практически всегда находится на поверхности стекла. Слой воды, адсорбированный на поверхности стекла, не только вызывает коррозию стекла, но и ухудшает адгезию большинства органических смол, лаков и красок.

При обработке стекла алкенилхлор- или алкенилалкооксисиланами слой воды со стекла удаляется и образуется на поверхности стекла полиалкенилсиликсановая пленка, которая с ней химически связана. Если обработанные таким образом стекла склеить жидкими ненасыщенными полиэфирными смолами и нагреть, то происходящая полимеризация включает в структуру образующегося полимера алкенильные группы и возникает химическая связь между материалом полимера и стеклом. Такая «химическая адгезия» позволяет получить высокую механическую прочность склеивания.

Выводы

1. Обработка оптического стекла К-8 кремнеорганическими соединениями, содержащими алкенильные и легкогидролизуемые группы, приводит к существенному увеличению адгезии ненасыщенных полиэфирных смол.

2. Адгезия ненасыщенных полиэфирных смол марок ПН-1 и ПЭ-7-4 к оптическому стеклу К-8, обработанному винил-, аллилтрихлорсиланами и винилсиликонатом натрия, увеличивается в 3—4 раза по сравнению с необработанным стеклом. Адгезия тех же смол к стеклу, обработанному диметилдихлорсиланом, значительно ниже, чем к необработанному стеклу К-8.

3. Адгезия ненасыщенных полиэфирных смол к оптическому стеклу К-8, обработанному гидридтрихлорсиланом, не отличается от адгезии к необработанному стеклу.

4. Развиты согласующиеся с экспериментальными результатами представления о механизме процессов, протекающих при взаимодействии с поверхностью стекла некоторых синтетических смол и соединений типа $R_n\text{SiX}_{4-n}$, где R — водород, алкенильный или алкильный радикал, X — галоид или алкооксигруппа.

ЛИТЕРАТУРА

1. G. D. Davies, K. A. Scott, M. R. Sutcliffe, Plaste und Kautschuk, 6, 143, 1959.
2. I. O. Dugteren, Plastics, 12, 273, 1959.
3. Plastics Technol., 2, 56, 1959.
4. K. Schnurrbusch, Plaste und Kautschuk, 4, 45, 1957.
5. Пат. США 2544666; Chem. Abstrs, 45, 5454, 1951.
6. N. M. Trivisonno, L. N. Lee, S. M. Skinner, Industr. and Engng Chem., 50, 912, 1958.
7. I. Bjorksten, L. L. Yaeger, I. E. Henning, Industr. and Engng Chem., 46, 1632, 1954.
8. L. P. Biefeld, T. E. Phillips, Industr. and Engng Chem., 45, 1281, 1953.
9. Пат. США 2754237; Chem. Abstrs, 50, 16183, 1956.
10. W. Hinz, Silikattechnik, № 5, 178, 1957.
11. М. Г. Воронков, Б. Н. Долгов, Природа, № 5, 22, 1954.
12. А. В. Киселев, Н. В. Ковалева, А. Я. Королев, К. Д. Шербакова, Докл. АН СССР, 124, 617, 1959.
13. И. Е. Неймарк, А. А. Чуйко, И. Б. Слинякова, Высокомолек. соед., 3, 711, 1961.
14. А. М. Нижин, А. И. Стояров, М. П. Алексеенко, Авт. свид. № 120898, 1958.
15. Л. Д. Белякова, О. М. Джигит, А. В. Киселев, Ж. физ. химии, 31, 1577, 1957; С. П. Жданов, А. В. Киселев, Ж. физ. химии, 31, 2213, 1957; О. М. Джигит, А. В. Киселев, Г. Г. Муттик, Коллоидн. ж., 23, 553, 1961.

**ADHESION OF ORGANIC POLYMERS TO SILICATE GLASS. I. METHODS
OF AUGMENTING THE ADHESION OF UNSATURATED POLYESTERS TO OPTICAL GLASS**

A. Baigozhin, L. V. Sergeev

S u m m a r y

Treatment of optical glass with organosilicon compounds containing alkenyl and easily hydrolyzable groups leads to marked augmentation of the adhesion to the glass of unsaturated polyesters. The adhesion of unsaturated polyester resins to optical glass treated with vinylallyltrichlorosilanes and sodium vinylsiliconate is three or four times higher than to untreated glass. The same resins exhibit practically no adhesion to glass treated with dimethyldichlorosilane. The adhesion to glass treated with trichlorosilane hydride does not differ from that to untreated glass. Suggestions have been made concerning the mechanism of the processes taking place in the interaction between the glass surface and certain synthetic resins.