

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ
1965

Том VII

№ 1

УДК 678.01 : 53

О ПРИРОДЕ АДГЕЗИИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

B. E. Гуль, Л. Л. Фомина

Исследование температурной и скоростной зависимости адгезии представляет интерес с точки зрения выяснения природы адгезии. По характеру этих зависимостей иногда судят о правильности развивающихся представлений. В адсорбционной теории адгезии принимается, что первой стадией адгезии является миграция больших молекул полимера из раствора или расплава к поверхности субстрата, а вторая стадия представляет собой установление адсорбционного равновесия. На второй стадии формируются связи межмолекулярного взаимодействия. Существует мнение, будто бы в рамках адсорбционной теории адгезии нельзя найти объяснение зависимости работы адгезии от скорости расслаивания склейки. Как всякие связи межмолекулярного взаимодействия, связи, установившиеся по адсорбционному механизму, разрушаются вследствие флуктуации теплового движения и восстанавливаются вновь. Чем большее скорость расслаивания (более кратковременно действие силы, вызывающей расслаивание), тем в меньшей степени тепловое движение успеет разрушить связи, препятствующие расслаиванию. В этом отношении, независимо от природы сил, обусловливающих прочность адгезионного шва, скоростная и температурная зависимости адгезии аналогичны скоростным и температурным зависимостям когезионной прочности [1]. В ряде случаев при отслаивании полимерных пленок затрачивается работа гораздо большая, чем требуется для преодоления только сил межмолекулярного взаимодействия. В одних случаях это связано с установлением химических связей между молекулами адгезива и субстрата, а в других — с возникновением двойного электрического слоя [2]. При отслаивании адгезива от субстрата затрачивается работа на разъединение электрических зарядов, образующих двойной электрический слой. В некоторых случаях возможно установление межмолекулярной связи между двумя нейтральными молекулами: донором (углеводород, амин, эфир и т. д.) и акцептором (галоген, нитрил, хинон и т. д.) за счет частичного переноса электрона без образования настоящей химической связи [3].

Во всех рассмотренных выше случаях определяющим прочность адгезионной связи является энергия взаимодействия между молекулами адгезива и субстрата U_{12} . Величина энергии U_{12} может колебаться от 3—7 ккал/моль для межмолекулярного взаимодействия до десятков килокалорий на моль для типичных случаев химического взаимодействия. При равенстве всех прочих условий увеличение значения U_{12} должно сопровождаться увеличением прочности адгезионной связи. Однако, независимо от величины U_{12} , связи между молекулами адгезива и субстрата будут разрушаться с большей или меньшей частотой в зависимости от температуры расслаивания. Чем выше температура расслаивания T_p , тем с большей частотой связи, противодействующие расслаиванию, будут разрушаться тепловым движением кинетических единиц.

На рис. 1 изображена зависимость прочности адгезионной связи полиэтилена и целлофана от температуры контакта.

Для склеек использовали пленки из целлофана и полиэтилена. Пленки полиэтилена получали на экструдере «Тростер» с щелевой головкой при температурах экструзии 250 и 280°. В дальнейшем пленки прессовали при удельном давлении 20 кГ/см² в течение 5 мин. при определенных температурах контакта с последующим охлаждением в прессе под давлением. Напряжение, разрушающее адгезионную связь, определяли на разрывной машине с тензодатчиками и терmostатирующим устройством. Скорость расслаивания была выбрана равной 150 мм/мин. Слабо окисленная поверхность полиэтилена обусловливает слишком малые взаимодействия с поляр-

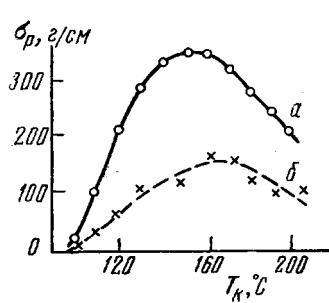


Рис. 1

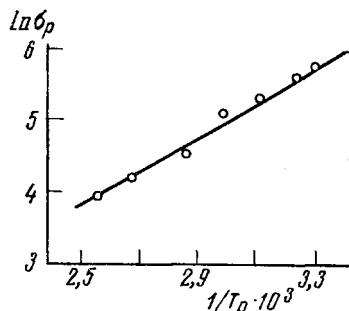


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость напряжения σ_p , разрушающего адгезионную связь между полиэтиленом и целлофаном, от температуры контакта.

Пленки полиэтилена получены при температурах экструзии: а — 280°, б — 250°

Рис. 2. Зависимость $\ln \sigma_p$ от $1/T_p$ для шары полиэтилен — целлофан

ными кислородсодержащими атомными группами целлюлозы, из которой состоит целлофан. По-видимому, при окислении полиэтилена, происходящем при высокой температуре экструзии (280°), появляющиеся кислородсодержащие атомные группы молекул полиэтилена обусловливают достаточно большое значение кажущейся энергии активации $U_{12} = 4,5$ ккал/моль, следовательно, достаточно большую прочность адгезионной связи. Простое физическое воздействие — набухание в воде — приводит к тому, что полярные кислородсодержащие атомные группы экранируются молекулами воды и адгезионная связь между полиэтиленом и целлофаном нарушается. Этого можно избежать при осуществлении химической связи между полиэтиленом и целлофаном. В тех случаях, когда характер межмолекулярного взаимодействия адгезива и субстрата столь резко отличается друг от друга, что значение U_{12} мало, а возникновение двойного электрического слоя не вызывает достаточной прочности адгезионного шва, увеличить адгезионную прочность можно, применяя в качестве промежуточного компонента привитый или блок-сополимер, полученный, например, из эмульсии склеиваемых полимеров действием радиации или ультразвука [4].

В связи с вышеизложенным приобретает особое значение оценка энергии связи молекул адгезива и субстрата. Исходя из температурной зависимости адгезии, оказывается возможным рассчитать кажущуюся энергию активации адгезионного разрушения. Однако процесс адгезионного разрушения сильно отличается от известных ранее процессов, состоящих из элементарных актов перехода от одного состояния к другому. При химическом взаимодействии двух молекул энергию активации относят к молю образовавшегося соединения. При разрушении адгезионной связи в элементарном акте разрыва может одновременно участвовать несколько связей, и тогда в качестве кинетической единицы выступает та часть поверхности контакта, в которой осуществляется элементарный акт разрыва.

Как при когезионном, так и при адгезионном разрушении оценить характер связи (химическое или физическое взаимодействие) можно, только определив объем, в котором осуществляется элементарный акт разрушения. Критерием того, является ли взаимодействие адгезива и субстрата химическим или физическим, может быть «удельная адгезионная энергия», т. е. кажущаяся энергия активации при $\sigma = 0$, отнесенная к единице объема, в котором осуществляется элементарный акт разрушения. Из данных, приведенных на рис. 2, можно определить кажущуюся энергию активации. Кажущуюся энергию активации определяли по отношению приращения $\ln \sigma_p$ к приращению величины $(1/T_p)$. Она равна 4,5 ккал/моль, что дает основание говорить о физическом характере адгезионного взаимодействия.

В соответствии с приведенными выше рассуждениями разрушающее напряжение σ_p должно быть пропорционально скорости разрушения V и обратно пропорционально частоте разрыва связей вследствие теплового движения:

$$\sigma_p = K \cdot V^n e^{U/RT_p}. \quad (1)$$

Множитель K в уравнении зависит от ряда факторов, действующих в процессе формирования адгезионного шва:

$$K = f(T_k, t_k, P), \quad (2)$$

где T_k , t_k , P — температура, время и давление при контактировании.

Следует подчеркнуть, что для адгезии полимеров эта зависимость обычно определяет прочность адгезионного шва. В подавляющем большинстве случаев адгезия полимеров к различным субстратам хорошо согласуется с широко известной диффузионной теорией адгезии [5], в соответствии с которой адгезия осуществляется вследствие диффузионного проникновения частей молекул адгезива в субстрат, и наоборот.

В случае формирования адгезионного шва, когда адгезив находится в состоянии расплава, а субстрат представляет собой стекло, зависимость:

$$\sigma_p = f(T_k, t_k, P) \cdot V^n \cdot e^{U^{12}/RT_p} \quad (3)$$

может оказаться аналогичной тем, которые наблюдаются при адгезии полимеров, находящихся выше T_c . Такое поведение было объяснено либо диффузией активных (в смысле межмолекулярного взаимодействия) групп адгезива по поверхности субстрата, либо затеканием адгезива в микродефекты на поверхности субстрата [6].

В случае адгезии полиэтилена к целлофану, когда расплав полиэтилена наносится на целлофан, не размягчающийся при температуре контакта, нам представляется весьма вероятным развитие микрореологических процессов, определяющих прочность адгезионного шва. Затекание полиэтилена в микродефекты целлофана обуславливает увеличение числа контактов активных групп полиэтилена с активными группами целлофана. Развитие реологических процессов также происходит во времени и интенсифицируется с повышением температуры и давления контакта. По мере заполнения микродефектов процесс затекания будет замедляться и затем остановится. Увеличение давления также должно сопровождаться увеличением числа контактов по мере затекания до известного предела. При большом давлении наблюдается так называемое механическое стеклование адгезива, затрудняющее развитие реологических процессов (рис. 3).

Данные, приведенные на рис. 3, получены для склеек, изготовленных прессованием целлофана и полиэтиленовой пленки, экструдированной при 280°. Режим прессования: время контакта 5 мин., температура контакта 140°.

* В соответствии с уравнением (1), анализ которого был произведен ранее [8].

Ранее нами было предложено уравнение [8], в котором разрушающее напряжение связано с необратимой деформацией, развивающейся при затекании расплава адгезива в стеклообразный субстрат. По-видимому, более точным будет соотношение, связывающее разрушающее напряжение с поверхностью контакта адгезива и субстрата, которая увеличивается в процессе заполнения микродефектов.

Таким образом, в процессе формирования адгезионного шва в равной мере вероятны как диффузия частей макромолекулы размягченного адгезива в субстрат, так и затекание адгезива в микродефекты, находящиеся на

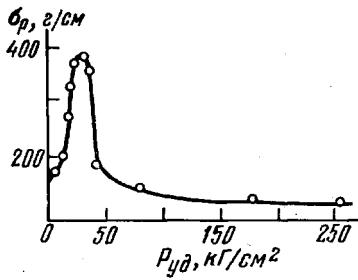


Рис. 3. Зависимость адгезии полиэтилена к целлофану от давления при контакте

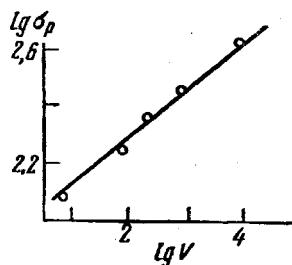


Рис. 4. Зависимость σ_p от скорости деформации для полиэтилен-целлофановой пленки

поверхности субстрата. Непосредственная связь между затеканием в микродефекты силикатного стекла и адгезией была установлена экспериментально [7]. После окончания формирования адгезионного шва его прочность зависит от режима расслаивания: скорости расслаивания, температуры расслаивания и условий деформаций, определяющих концентрацию напряжений на поверхности, разделяющей адгезив от субстрата (уравнение (3)).

На рис. 4 приведены данные, иллюстрирующие влияние скорости расслаивания на величину разрушающего напряжения, которые подтверждают применимость уравнения (3).

Таким образом, разрушение адгезионного шва происходит аналогично когезионному разрушению. Формирование адгезионного шва описывается качественными закономерностями, в равной мере справедливыми как в случае развития диффузионных процессов, так и микрореологических.

Выводы

1. Экспериментально прослежены на дублированных полиэтилен-целлофановых пленках зависимости напряжения, вызывающего адгезионное разрушение, от температуры контакта, времени, давления контакта, а также от скорости и температуры расслаивания.

2. Анализ полученных данных показывает, что они могут быть обусловлены наличием микрореологического механизма адгезии.

Московский технологический
инstitut мясной и молочной
промышленности

Поступила в редакцию
28 II 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Е. Гуль, Докл. АН СССР, 96, 953, 1954; В. Е. Гуль. Сб. Успехи химии и технологии полимеров, Госхимиздат, 1957, стр. 212.
2. Б. В. Дерягин, Н. А. Кротова, Адгезия, Изд. АН СССР, 1949; Б. В. Дерягин, Н. А. Кротова, Докл. АН СССР, 61, 849, 1948.
3. G. Briggleb, Elektronen Donator-Akzeptor Komplexe, Berlin, Springer, 1961.
4. В. Е. Гуль, В. И. Гольданский, Б. В. Даантлев, Е. В. Егоров, Г. А. Зильберг, В. Г. Раевский. Бюл. изобр. 1962, № 2, 59.

5. С. С. В о ю ц к и й, Аутогезия и адгезия высокополимеров. Ростехиздат, 1960.
6. В. Е. Г у л ь, Ч ж а н и нъ - си, В. Л. В а к у л а, С. С. В о ю ц к и й, Высокомолек. соед., 4, 85, 1962.
7. В. Е. Г у л ь, Ч ж а н и нъ - си, В. Л. В а к у л а, С. С. В о ю ц к и й, Высокомолек. соед., 4, 294, 1962.
8. В. Е. Г у л ь, Л. Л. К у д р я ш е в а, Сб. Адгезия полимеров, Изд. АН ССР, 1963, стр. 134.

THE NATURE OF THE ADHESION OF POLYMERIC MATERIALS

V. E. Gul', L. L. Fomina

S u m m a r y

The adhesion of polymers applied to a glassy substrate from the melt is determined by the microrheological processes of the inflow of the adhesive into the microdefects of the glass. The dependence of the adhesive strength on the conditions of formation and breakdown of the adhesive joint has been elucidated on the example of polyethylene-cellophane. The development of the rheological processes occurs with time and is accelerated by a rise in pressure and temperature of the contact. The inflow of polyethylene in the micro-defects of cellophane causes an increase in the number of contacts of active (in the sense of intermolecular interactions) groups of polyethylene and cellophane. Mechanical vitrification of the adhesive occurs at high contact pressures, hindering the microrheological processes. The temperature and velocity dependences of destruction of the adhesive joint for polyethylene-cellophane films are similar to cohesive destruction.