

2. Изучено влияние строения синтезированных полиэфиридов на их термическую стабильность и физико-механические свойства.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
11 VI 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. D. F. Lonerini, W. L. Walton, R. B. Hugues, J. Polymer Sci., 4, A-1, 440, 1966.
2. D. F. Lonerini, J. Polymer Sci., 4, A-1, 1536, 1966.
3. J. Imai, K. Uno, J. Iwakura, Makromolek. Chem., 94, 114, 1966.
4. К. Н. Власова, П. М. Танунина, Т. И. Палладина, Пласт. массы, 1969, № 2, 25.
5. Н. А. Адррова, М. М. Котон, И. Н. Бенина, Высокомолек. соед., 610, 137, 1968.
6. Г. С. Миронов, В. Д. Шеин, М. И. Фарберов, Ж. прикл. химии, 16, 868, 1968.
7. Н. А. Адррова, М. М. Котон, Е. М. Москвина, Докл. АН СССР, 165, 1069, 1965.
8. A. L. Endgey, Пат. США 3179630, 1965; РЖХим, 1967, 292П.
9. А. П. Рудаков, Н. А. Семенов, Механика полимеров, 1965, № 3, 155.

УДК 541.64 : 539

ИССЛЕДОВАНИЕ АДГЕЗИИ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА К СТАЛИ

B. L. Вакула, С. К. Ганцова, С. А. Балезин

Несмотря на то, что kleящее действие поливинилацетата (ПВА) хорошо известно, механизм образования адгезионной связи ПВА с различными субстратами детальному исследованию не подвергался. В литературе имеется лишь одна работа [1], в которой изучалось влияние некоторых факторов на адгезию ПВА к модифицированной поверхности стали. Поэтому цель данной работы — исследование влияния условий образования адгезионной связи между ПВА и сталью и введения некоторых добавок на адгезию ПВА к стали. В работе исследовали также характер разрушения адгезионных соединений, поскольку он имеет важное значение для выяснения природы прочности образующейся адгезионной связи.

В качестве объекта исследования была использована поливинилацетатная эмульсия (ПВАЭ), пластифицированная, марки «ВВП» (содержание сухого остатка составляло 51,5, дибутилфталата — 15%). В качестве добавок к ПВАЭ были использованы гидрофобизирующие кремнийорганические жидкости ГКЖ-8, ГКЖ-94, ГКЖ-10 [2].

Субстратом служили образцы из углеродистой стали 10, размером $50 \times 20 \times 2$ мм. Перед приготовлением склеек поверхность образцов стали шлифовали наиздачной бумагой № 20, причем последнее шлифование производили в продольном направлении, после чего образцы промывали водой и спиртом, обезжиривали дистилловым эфиром и выдерживали в экскаторе над хлористым кальцием в течение 1 суток.

Пленку формировали погружением пластинок стали в ПВАЭ до толщины 200 ± 25 мк. Толщину слоя адгезива контролировали толщиномером ИТП-1. После нанесения последнего слоя адгезива на его поверхность помещали полоску укрепляющей ткани (перкаля), и полученные образцы выдерживали в течение 10 суток на воздухе, причем последние 48 час. перед испытанием в одинаковых условиях (относительная влажность 65%, $18 \pm 2^\circ$). Для опытов по изучению температурной зависимости сопротивления расслаиванию образцы после нанесения адгезива выдерживали в течение 2 час. на воздухе и затем прогревали при соответствующей температуре в течение 30 мин.

Прочность полученных адгезионных соединений оценивали путем расслаивания образцов на разрывной универсальной машине РУМ-2. Расслаивание проводили под углом 180° при скорости раздвижения зажимов 200 мм/сек. Все приведенные в работе

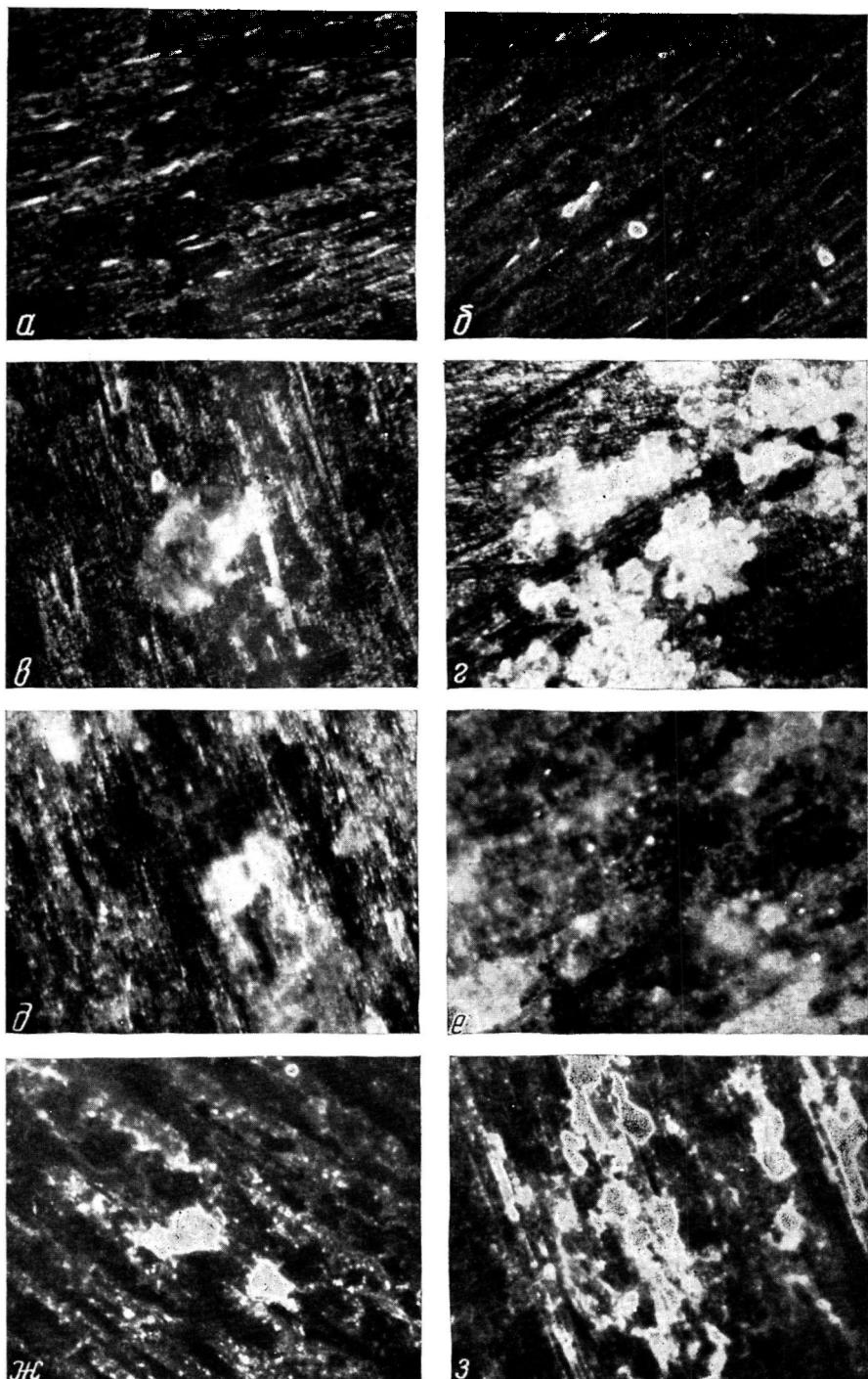


Рис. 3. Микрофотографии поверхности субстрата ($\times 80$):

а — исходный субстрат (сталь 10); б — в — после контакта с ПВА в течение 1, 10 суток и 30 мин. соответственно; г, е — после контакта с ПВА, содержащим 4 и 8 вес. ч. кремнийорганической жидкости ГКЖ-94; ж, з — то же, 4 и 8 вес. ч. ГКЖ-10 соответственно

экспериментальные значения сопротивления расслаиванию, как правило, являются средними из 8—10 отдельных определений, воспроизводимость определений была удовлетворительной. Характер разрушения склеек при расслаивании изучали как визуально, так и с помощью поляризационного отражательного микроскопа «Эпилор-2».

Результаты и их обсуждение

Влияние продолжительности и температуры контакта на сопротивление расслаиванию. Как видно из рис. 1, сопротивление расслаиванию изменяется с увеличением продолжительности контакта по кривой с насыщением, а с ростом температуры контакта — по экспоненциальной зависимости. Такой характер кривых целиком совпадает с зависимостями, полученными ранее Лаврентьевым [3] для изменения площади фактического контакта полимеров с твердой подложкой под действием тех же факторов. По мере увеличения продолжитель-

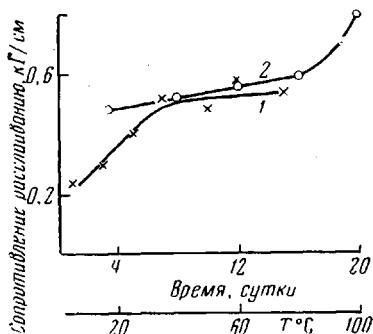


Рис. 1. Зависимость сопротивления расслаиванию адгезионных соединений поливинилацетат — сталь от продолжительности (1) и температуры (2) контакта

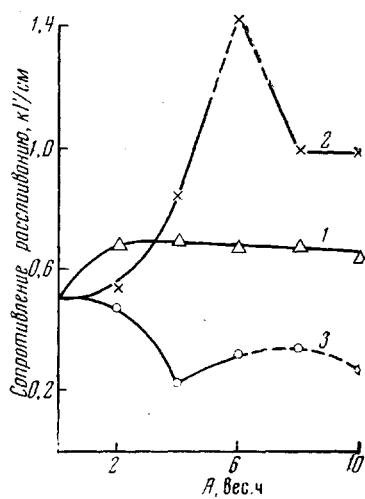


Рис. 2. Зависимость сопротивления расслаиванию адгезионных соединений поливинилацетат — сталь от содержания в адгезиве кремнийорганических жидкостей ГКЖ-8 (1), ГКЖ-94 (2) и ГКЖ-10 (3)

ности контакта или повышения его температуры вследствие постепенного растекания полимера на поверхности стали площадь фактического контакта также возрастает, приводя к увеличению прочности адгезионного соединения [4, 5]. Характерно, что резкое повышение прочности связи для термообработанных образцов наступает после того, как температура контакта достигает температуры текучести ПВА (87°). Можно также предположить, что повышению прочности адгезионного соединения будет способствовать диффузия макромолекул по поверхности субстрата [4].

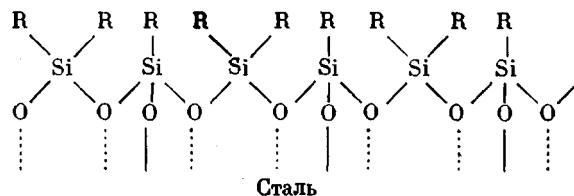
Влияние кремнийорганических жидкостей на адгезию поливинилацетата к стали. Как видно из рис. 2, характер полученных зависимостей сопротивления расслаиванию от вида и концентрации вводимых в ПВАЭ кремнийорганических жидкостей во всех трех случаях был различным.

Введение ГКЖ-8 не дало большого эффекта. Это объясняется тем, что полиэтилгидросилазан $[C_2H_5Si(H)NH]_n$ легко гидролизуется в водной среде, образуя полимеры с реакционноспособными силанольными группами, что может приводить к образованию соединений (например полиорганилсилоксанов), нерастворимых в воде [2]. Эти соединения находятся в пленке адгезива в виде крупных точечных включений и играют роль

наполнителя, понижающего фактическую площадь контакта. Небольшое повышение прочности связи адгезива со сталью может быть отнесено за счет образования в результате гидролиза полиэтилгидросилазана полярных групп типа Si—O.

Иные результаты были получены при введении в ПВАЭ жидкостей ГКЖ-94 и ГКЖ-10. Как видно из рис. 2, влияние этих жидкостей на прочность связи адгезивов со сталью противоположно. Такое поведение может быть объяснено с учетом различной химической природы используемых кремнийорганических соединений. В первом случае мы имеем высокомолекулярное кремнийорганическое соединение полиэтилгидросилоксан (C_2H_5SiHO)_n, во втором случае — низкомолекулярное — этилсиликонат натрия $C_2H_5Si(OH)_2ONa$.

Полиэтилгидросилоксан относится к группе негидролизующихся кремнийорганических соединений, образующих с водой эмульсии, поэтому его введение в ПВАЭ не представляет особых затруднений. Наличие большого числа этильных радикалов в молекуле полиэтилгидросилоксана обеспечивает его хорошую совместимость с ПВА, а присутствие полярных групп Si—O — повышенную прочность сцепления со сталью. Полярные группы молекул полиэтилгидросилоксана, ориентируясь таким образом, как это указано на схеме, приводят к образованию большого количества адсорбционных связей между адгезивом и субстратом.



Падение сопротивления расслаиванию склеек ПВА, содержащего полиэтилгидросилоксан в количестве более 6 вес. ч., объясняется понижением когезионной прочности ПВА при введении в него указанного количества жидкости. Этот факт подтверждается результатами экспериментов по определению прочности пленок ПВА с различным содержанием полиэтилгидросилоксана.

Этилсиликонат натрия, являясь водорастворимым кремнийорганическим соединением, легко смешивается с ПВАЭ, образуя однородную смесь. Однако ввиду плохой совместимости с ПВА в процессе пленкообразования и испарения воды он начинает выпотевать из пленки в виде мелких кристалликов, блокируя при этом активные центры субстрата и адгезива. Под действием расслаивающего усилия возможно полное вырывание частиц этилсиликоната натрия из поверхностного слоя полимера, что подтверждается результатами микроскопических исследований.

Таким образом, введение различных кремнийорганических жидкостей в ПВА представляет собой довольно эффективный способ регулирования его адгезии к стали.

Исследование характера разрушения адгезионных соединений ПВА — сталь. Определение характера разрушения склеек ПВА — сталь вначале проводили визуально, путем осмотра поверхности субстрата после расслаивания. Во всех случаях, кроме склеек, прогретых при 100°, а также содержащих 6 вес. ч. ГКЖ-94 и 6, 8 и 10 вес. ч. ГКЖ-10, разрушение визуально носило адгезионный характер. Однако дальнейшее микроскопическое исследование поверхностей субстрата после расслаивания показало, что адгезионный характер разрушения был кажущимся, поскольку на поверхности субстрата всегда оставалось большее или меньшее (в зависимости от склейки) количество полимера. На рис. 3 приведены микрофотографии с поверхности субстрата после расслаивания склеек, полученных в различных

условиях, или же изготовленных с применением ПВАЭ, содержащей исследованные кремнийорганические жидкости в различных количествах (см. вклейку к стр. 721).

На рис. 3, а приведена микрофотография исходной поверхности образца стали. Полученный снимок является типичным для углеродистых сталей, представляющих собой мелкодисперсную смесь феррита и цементита. На поверхности четко видны царапины в виде полос, оставленные на поверхности металла шлифовальным материалом.

На рис. 3, б и в представлены снимки с поверхности металла после контакта с ПВА в течение 1 и 10 суток соответственно. На металлической поверхности образцов ясно видны остатки полимера. Их размеры и сплошность увеличиваются с ростом прочности адгезионной связи по мере увеличения продолжительности контакта.

Из рис. 3, г, на котором изображена поверхность металла после расщепления склеек, полученных при температуре контакта 100°, видно, что с ростом прочности адгезионного соединения количество полимера, остающегося на поверхности субстрата, также увеличивается.

Интересно отметить, что аналогичная корреляция между прочностью адгезионных соединений и количеством полимера, остающегося на поверхности стали, наблюдается и в случае склеек, адгезивом для которых служила ПВАЭ, содержащая различное количество исследованных кремнийорганических жидкостей (рис. 3, д — з).

Сравнение этих результатов с полученными ранее [6, 7] позволяет сделать вывод о том, что разрушение адгезионных соединений полимеров во всех изученных системах никогда не происходит по первоначальной межфазной поверхности раздела, а протекает в объеме одной из фаз (в данном случае адгезива). Следовательно, измеряемые значения прочности адгезионных соединений определяются действием адгезионных и когезионных сил разрушающейся фазы и не могут служить характеристикой сил адгезии между адгезивом и субстратом.

Выводы

1. Показано, что с увеличением продолжительности и температуры контакта прочность адгезионного соединения поливинилакетат (ПВА) — сталь возрастает. Полученные зависимости объясняются увеличением площади фактического контакта адгезива и субстрата в результате протекания реологических процессов.

2. Изучено влияние гидрофобизирующих кремнийорганических соединений на адгезионную способность ПВА к стали и установлено, что прочность связи полимер — металл зависит от химической природы вводимых добавок и их концентрации.

3. При разрушении склейки ПВА — сталь часть полимера практически всегда остается на поверхности субстрата, причем его количество увеличивается с ростом прочности адгезионного соединения полимер — металл. Адгезионное разрушение склеек представляет собой скорее исключение, чем правило, а измеряемые значения прочности адгезионных соединений не могут характеризовать межфазные силы сцепления между адгезивом и субстратом.

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

Поступила в редакцию
12 VI 1970

Московский государственный
педагогический институт им. В. И. Ленина

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Lasoski, Jr., G. Kraus, J. Polymer Sci., 18, 359, 1955.
2. Н. Ф. Орлов, М. В. Андросова, Н. В. Введенский. Кремнийорганические соединения в текстильной и легкой промышленности, изд-во «Легкая индустрия», 1966.

3. В. В. Лаврентьев, Высокомолек. соед., 4, 1151, 1962.
 4. С. С. Вуюцкий, В. Е. Гуль, Чжан Инь-си, В. Л. Вакула, Высокомолек. соед., 4, 285, 1962.
 5. В. Е. Гуль, Л. Л. Кудряшова, Сб. Адгезия полимеров, Изд-во АН ССР, 1963, стр. 134.
 6. В. Е. Гуль, Чжан Инь-си, В. Л. Вакула, С. С. Вуюцкий, Высокомолек. соед., 4, 294, 1962.
 7. В. К. Громов, М. Б. Нейман, В. Л. Вакула, С. С. Вуюцкий, Ж. физ. химии, 37, 77, 1963.
-

УДК 541.64:539 : 547.362.3

О ВЛИЯНИИ ТЕРМООБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРОВ ПРОПАРГИЛОВОГО СПИРТА С АЗОФЕНИЛЕНОВЫМИ РАДИКАЛАМИ

В. Н. Салауров, Ю. Г. Кряжев, Э. И. Бродская

Ранее было показано, что рекомбинация фениленовых и азофениленовых радикалов [1], а также сополимеризация этих радикалов с ацетиленовыми мономерами [2] приводят к образованию полимеров с системой сопряженных связей (ПСС), обладающих повышенной термостойкостью и полупроводниковыми свойствами. Известно, что термообработка ПСС приводит к их глубоким структурным превращениям и значительным изменениям свойств, например к значительному увеличению электропроводности и термостабильности [3].

В связи с этим нами была проведена термообработка полиазофенилена (ПАФ) и сополимеров азофениленовых радикалов с пропаргиловым спиртом (ПС) при 150–400° в вакууме, и полученные продукты исследованы методами ИК-спектроскопии, ДТА и ТГА, рентгенографии, а также измерена электропроводность. В данной статье приводятся результаты этих исследований.

Нагревание ПАФ до 250° приводит к сдвигу полос поглощения *пара*-замещенных ароматических ядер в ИК-спектре в низкочастотную область до 806 cm^{-1} (рис. 1), что свидетельствует об увеличении длины поли-

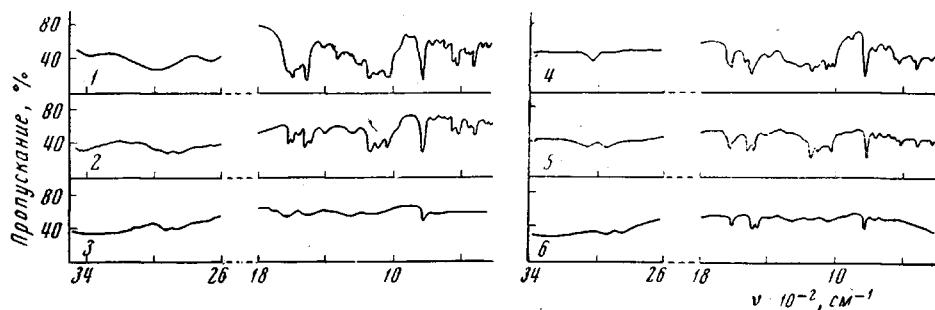


Рис. 1. ИК-спектры ПАФ (1–3) и сополимера с ПС (4–6) и продуктов их термообработки при 250° (2, 5) и 300° (3, 6)

фениленовых блоков [4]. Одновременно за счет увеличения общего фона происходит уменьшение интенсивности полос и почти исчезают полосы поглощения групп монозамещенного бензола при 700, 765 cm^{-1} . Эти изменения не могут быть объяснены образованием поперечных межмоле-