

УДК 541.64 : 536

О СВЯЗИ АДГЕЗИИ С ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИМИ ПАРАМЕТРАМИ ПОЛИМЕРОВ

Ю. С. Липатов, В. И. Мышико

Исследована связь между адгезионной прочностью и термодинамическими параметрами полимеров, полученных на основе эпоксидной смолы ЭД-5, с различным содержанием поверхностно-активных веществ ОП-10 и Л-19. Показано, что в случае адгезионного разрушения между адгезионной прочностью и термодинамической работой адгезии, отнесенной к отверженному адгезиву, может быть обнаружена корреляционная зависимость. Такая корреляция наблюдается лишь для отверженных полимеров и отсутствует для исследованных композиций в жидком состоянии.

Отсутствие фундаментальной связи между образованием и разрушением адгезионных соединений [1, 2] может быть объяснено, в известной мере, многочисленностью факторов, влияющих на адгезию полимеров. Влияние каждого из этих факторов детально пока не установлено.

В связи с этим применение термодинамических расчетов для рассмотрения физической картины явлений, происходящих на границе раздела фаз, открывает широкие возможности для оценки адгезии [3].

Однако следует учитывать, что в процессе образования адгезионного соединения происходит полимеризация исходной жидкости, что сказывается на величине поверхностного натяжения [4] и краевого угла смачивания θ . Другая особенность процесса образования адгезионного соединения заключается в том, что процесс протекает в условиях постоянно нарастающей вязкости. Это приводит к тому, что использование понятий поверхностного натяжения и краевого угла как равновесных величин становится неправомочным. Значение этих величин определяется не только стремлением системы к равновесию, но и кинетикой процесса.

Очевидно, для оценки адгезии полимеров, отверженных на твердой поверхности, необходимо использовать понятия свободной поверхностной энергии γ и краевого угла смачивания твердого тела отверженным полимером. Отсюда ясна неправомочность перенесения данных по адгезии исходных мономерных или олигомерных жидкостей на адгезию отверженных полимеров.

Так как термодинамические соотношения справедливы для любого агрегатного состояния, то можно рассчитать работу адгезии W отверженного полимера по уравнению Дюпре – Юнга и сравнить ее с результатами определения адгезии путем механического отрыва двух склеенных поверхностей.

Необходимо также учитывать, что адгезия, полученная при разрушении адгезионного соединения, уменьшается вследствие возникновения внутренних напряжений, возникающих в процессе отверждения полимера [5, 6].

Цель данной работы – исследование связи термодинамических параметров отверженных полимеров с их адгезией к поверхностям высокой (стали) и низкой (фторопластика-4) энергии.

Объекты и методика исследования

Исследовали композиции на основе эпоксидного олигомера (ЭД-5), отверждающие полизтиленполиаминами (15% от веса олигомера).

Изменение γ достигали введением в эпоксид поверхности-активных веществ (ПАВ): ионогенного смачивателя ОП-10 и олигомидамина Л-19. Величину свободной поверхностной энергии отверженного полимера определяли методом сидящей (лежащей) капли, как и в [4].

Адгезионную прочность A определяли методом равномерного отрыва «грибков». Скленимые поверхности тщательно очищали от механических и жировых загрязнений. Режим отверждения эпоксидных композиций выбирали следующий: 1 час прогрева при 60° и охлаждение в сушильном шкафу до комнатной температуры.

Для определения θ на подготовленную поверхность наносили каплю исследуемой жидкости, которую отверждали на поверхности по вышеизведенному режиму. За величину θ твердого тела отверженным полимером принимали краевой угол, образованный отверженной композицией на соответствующей поверхности.

Результаты и их обсуждение

Известно, что одним из условий высокой адгезии является хорошее смачивание твердой поверхности полимером. Динамичность процесса смачивания в реальных условиях получения адгезионного соединения позво-

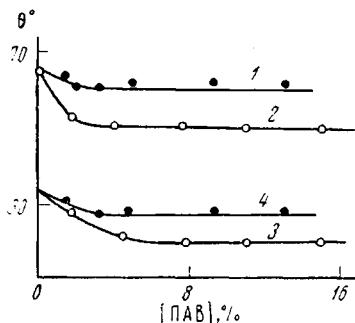


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость краевого угла смачивания твердой поверхности отверженным адгезивом от концентрации Л-19 (1, 4) и ОП-10 (2, 3) для фторопласта (1, 2) и стали (3, 4)

Рис. 2. Зависимость A для стали (а) и фторопласти (б) и γ (в) от концентрации ОП-10 (1) и Л-19 (2)

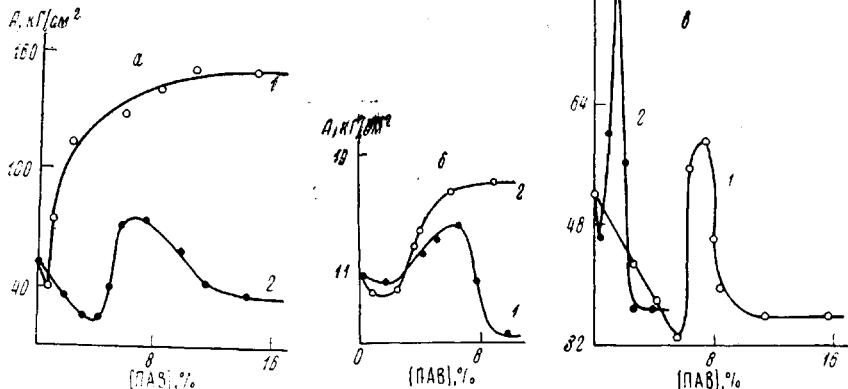


Рис. 2

ляет считать величину получаемого θ твердой поверхности отверженным полимером наиболее объективной характеристикой смачивания, поскольку его величина, в отличие от равновесного θ , определяется и вязкостью жидкости, которая оказывает существенное влияние на заполнение микротрешин и щелей, вытеснение пузырьков воздуха с поверхности [7–9].

Из рис. 1 видно, что увеличение концентрации ПАВ приводит к некоторому уменьшению θ . Увеличение концентрации ПАВ выше некоторой критической не влияет на величину θ .

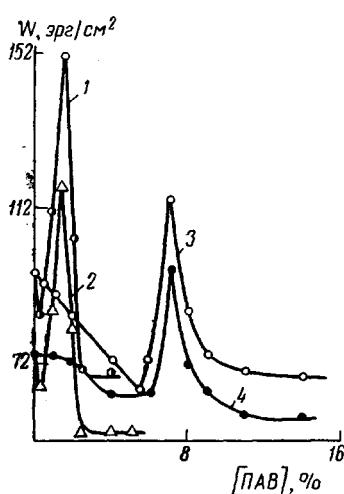


Рис. 3. Зависимость W от концентрации Л-19 (1, 2) и ОП-10 (3, 4) для стали (1, 3) и фторопласта (2, 4)

ции ПАВ. Как видно из рис. 2, в, эта величина для обеих систем с увеличением концентрации ПАВ сначала уменьшается, затем проходит через минимум и, наконец, становится независимой от концентрации ПАВ.

Экстремальное изменение свободной поверхностной энергии характерно лишь для отверженных полимеров и не наблюдается для исследованных композиций в жидком состоянии [13].

Рассмотренные экспериментальные данные по влиянию ПАВ на величины θ и γ показывают, что эти характеристики полимера, полученные в динамических условиях, существенно отличаются от соответствующих величин для жидкого состояния и определяются не только стремлением системы к равновесию, но и кинетикой процесса.

Сравним теперь W , вычисленную по уравнению Дюпре – Юнга, в котором термодинамические параметры жидкости заменены на соответствующие характеристики отверженного полимера, с величинами прочности адгезионного соединения при равномерном отрыве.

По зависимости θ (рис. 1) и γ (рис. 2, в) отверженного полимера от концентрации ПАВ была рассчитана W для стали и фторопласта (рис. 3).

При сравнении кривых рис. 3 с соответствующими кривыми рис. 2, а, б видно, что между величинами A для исследованных композиций наблюдается корреляция с расчетной W . Однако увеличение и уменьшение A наблюдается в несколько больших интервалах концентраций, чем соответствующие изменения W . Кроме того, для Л-19 не наблюдается падения A в области высоких концентраций ПАВ, в то время как W резко уменьшается.

Указанные расхождения могут быть вызваны влиянием ПАВ на величину внутренних напряжений, а также изменением характера разрыва по мере увеличения концентрации ПАВ.

Исследование внутренних напряжений в kleевых соединениях для эпоксидных олигомеров [14] показало, что они невелики ($\sim 3-5$ кг/см²). Аналогичные результаты для этой же системы были получены нами [15]. Известно также [16, 17], что с увеличением концентрации ПАВ в полимере внутренние напряжения уменьшаются. Все это позволяет считать, что роль внутренних напряжений для данной системы невелика.

В литературе имеется немало работ, в которых хорошее смачивание поверхности считается главным условием высокой адгезии, в других – обоснованность использования смачивающей способности в качестве критерия для получения прочного адгезионного соединения ставится под сомнение [10–12]. Представлялось интересным в связи с этим установить, имеется ли взаимосвязь между смачиванием и адгезией в данном случае. Результаты определений адгезионной прочности представлены на рис. 2, а, б.

Сравнивая кривые, приведенные на этих рисунках, с кривыми рис. 1, можно видеть, что A изменяется с концентрацией ПАВ совсем иначе, чем θ . В области концентраций ПАВ, где θ уменьшается, т. е. при улучшении смачивания, A также уменьшается. Очевидно, изменение смачивания в тех пределах, в которых оно имеет место для рассматриваемых систем, не оказывает существенного влияния на прочность kleевых соединений.

Рассмотрим, как изменяется γ отверженного полимера в зависимости от концентрации ПАВ.

Как видно из рис. 2, в, эта величина для обеих систем с увеличением концентрации ПАВ сначала уменьшается, затем проходит через минимум и, наконец, становится независимой от концентрации ПАВ.

Экстремальное изменение свободной поверхностной энергии характерно лишь для отверженных полимеров и не наблюдается для исследованных композиций в жидком состоянии [13].

Рассмотренные экспериментальные данные по влиянию ПАВ на величины θ и γ показывают, что эти характеристики полимера, полученные в динамических условиях, существенно отличаются от соответствующих величин для жидкого состояния и определяются не только стремлением системы к равновесию, но и кинетикой процесса.

Сравним теперь W , вычисленную по уравнению Дюпре – Юнга, в котором термодинамические параметры жидкости заменены на соответствующие характеристики отверженного полимера, с величинами прочности адгезионного соединения при равномерном отрыве.

По зависимости θ (рис. 1) и γ (рис. 2, в) отверженного полимера от концентрации ПАВ была рассчитана W для стали и фторопласта (рис. 3).

При сравнении кривых рис. 3 с соответствующими кривыми рис. 2, а, б видно, что между величинами A для исследованных композиций наблюдается корреляция с расчетной W . Однако увеличение и уменьшение A наблюдается в несколько больших интервалах концентраций, чем соответствующие изменения W . Кроме того, для Л-19 не наблюдается падения A в области высоких концентраций ПАВ, в то время как W резко уменьшается.

Указанные расхождения могут быть вызваны влиянием ПАВ на величину внутренних напряжений, а также изменением характера разрыва по мере увеличения концентрации ПАВ.

Исследование внутренних напряжений в kleевых соединениях для эпоксидных олигомеров [14] показало, что они невелики ($\sim 3-5$ кг/см²). Аналогичные результаты для этой же системы были получены нами [15]. Известно также [16, 17], что с увеличением концентрации ПАВ в полимере внутренние напряжения уменьшаются. Все это позволяет считать, что роль внутренних напряжений для данной системы невелика.

Нами был исследован характер разрыва адгезионного соединения для различных концентраций исследованных ПАВ методом, предложенным в [18]. Полученные результаты показывают, что корреляция между W и A наблюдается в случае адгезионного разрушения соединения. В случае когезионного разрушения A определяется, по-видимому, дефектами структуры полимера [19, 20].

Приведенные экспериментальные данные показывают, что при определенных условиях можно наблюдать корреляцию между W , отнесенной к отверженому полимеру, и механической прочностью адгезионного соединения. Следует подчеркнуть, что такая связь между указанными величинами наблюдается только для отверженного состояния полимера, для исходных жидкостей она отсутствует. Это позволяет объяснить причину неудач при установлении корреляционной связи между термодинамическими характеристиками исходных жидкостей и прочностью адгезионных соединений, в которых полимер находится в отверженном состоянии. Кроме игнорирования существенных отличий отверженного полимера от исходной жидкости, не учитывалась неравновесность образования адгезионной связи, в результате чего структура полимера, наиболее выгодная с термодинамической точки зрения, не реализуется по кинетическим причинам. Необходимость учета указанных факторов вытекает из приведенного экспериментального материала.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
9 X 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. А. Кардашов, В. Л. Вакула, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 14, 4, 1969.
2. L. H. Sharpe, H. Shonhorn, Advances Chem., 43, 139, 1964.
3. Ю. С. Липатов, Физико-химия наполненных полимеров, «Наукова думка», 1967, стр. 17.
4. В. И. Мышко, Ю. С. Липатов, Р. А. Веселовский, Высокомолек. соед., Б13, 114, 1971.
5. П. И. Зубов, Л. А. Лепилкина, Лакокрасочные материалы и их применение, 1961, № 5, 19.
6. Сб. Адгезия, под ред. Н. Дебройна, Р. Гувинка, Изд-во иностр. лит., 1954, стр. 5.
7. Д. Эли, Химия и технол. полимеров, 3, 1965, 143.
8. Т. Икото, Бэссаду кагаку коге, 10, 207, 1966.
9. J. Bikerman, The Science of Adhesive joints, New York – London, 1968.
10. M. Levine, G. Illka, P. Weiss, J. Polymer Sci., B2, 915, 1964.
11. С. С. Воюцкий, П. А. Ребиндер, Е. С. Хорошая, И. С. Шур, Труды Всесоюзной конференции по коллоидной химии, Киев, 1952, стр. 215.
12. R. H. Hansen, H. Shonhorn, J. Polymer Sci., B4, 203, 1966.
13. В. И. Мышко, Р. А. Веселовский, Ю. С. Липатов, Сб. Синтез и физико-химия полимеров, «Наукова думка», 1972, стр. 77.
14. П. Г. Суслов, Сб. Современные клеи и склеивание пластмасс и металлов, ч. 2, ЛДНТП, 1971, стр. 18.
15. В. И. Мышко, С. Э. Гарф, Информационное письмо ИХВС АН УССР № 17, «Наукова думка», 1972.
16. А. Б. Шолохова, С. Н. Толстая, А. С. Фрейдин, Пласт. массы, 1965, № 5, 72.
17. Л. А. Сухарева, С. Н. Толстая, П. И. Зубов, Лакокрасочные материалы и их применение, 1965, № 3, 46.
18. В. А. Белый, Н. И. Егоренков, Ю. М. Плескачевский, Лакокрасочные материалы и их применение, 1969, № 1, 48.
19. Я. О. Бикерман, Высокомолек. соед., А10, 974, 1968.
20. Я. О. Бикерман, Успехи химии, 41, 1431, 1972.