

4. K. Katayama, T. Amano, K. Nakamura, Appl. Polymer Symp., 1973, № 20, 237.
  5. В. И. Громов, В. Г. Баранов, И. В. Березняк, К. А. Гаспарян, С. И. Френкель, Механика полимеров, 1974, 522.
  6. A. J. Pennings, J. M. A. A. van der Mark, A. M. Kiel, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 237, 336, 1970.
  7. A. J. Pennings, C. J. H. Schouteten, A. M. Kiel, J. Polymer Sci., C 38, 167, 1972.
  8. T. Kiyoshi, Chem. Ind. Japan, 24, 1437, 1973.
  9. Б. М. Гинзбург, В. Г. Баранов, В. И. Громов и К. Б. Курбанов, Механика полимеров, 1974, 3.
  10. R. Bonart, R. Hosemann, Kolloid-Z., 186, 16, 1962.
  11. В. Г. Бруセンцова, В. И. Герасимов, Н. Ф. Бакеев, Высокомолек. соед., A15, 1874, 1973.
  12. W. O. Statton, J. Polymer Sci., 58, 205, 1962.
  13. М. М. Бутслов, Я. В. Генин, В. И. Герасимов, А. М. Дорфман, Д. Я. Цванкин, Приборы и техника эксперимента, 1972, № 1, 199.
  14. А. Е. Громов, А. И. Слуцкер, Сб. Карбоцепные высокомолекулярные соединения, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 247.
  15. Б. Ки, Новейшие методы исследования полимеров, «Мир», 1966, гл. 9.
  16. Л. Манделькерн, Кристаллизация полимеров, «Химия», 1966.
  17. R. L. Miller, L. E. Nielson, J. Polymer Sci., 55, 643, 1961.
  18. R. J. Samuels, J. Macromolec. Sci., B4, 701, 1970.
  19. Ю. А. Зубов, М. Б. Константинопольская, В. И. Селихова, А. П. Коробко, В. А. Сокольский, А. С. Трифонов, А. В. Крюков, Высокомолек. соед., A13, 1078, 1971.
- 

УДК 541.64:620.179.4

## ВЛИЯНИЕ ОДНОГО СУБСТРАТА НА ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АДГЕЗИВА С ДРУГИМ В КЛЕЕВЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

*Г. С. Польсман, Л. В. Гинзбург*

Существующие теории адгезии рассматривают взаимодействие двух приведенных в контакт тел на поверхности раздела. Между тем, самое широкое распространение имеет случай соединения двух различных материалов с помощью третьего — тонкой прослойки адгезива. При исследовании свойств изоцианатного адгезива в соединениях эластомера с металлом, полученных в процессе структурирования, была показана возможность влияния одного субстрата на адгезию изоцианата к другому [1—3]. Это явление объясняли с позиций электронной теории адгезии. В этих работах было сформулировано правило «баланса интенсивностей взаимодействия» адгезива с двумя субстратами для достижения максимальной прочности клеевого соединения. При этом предполагалась зависимость этих величин от толщины адгезива. Хотя физический смысл понятия «интенсивность взаимодействия» из статьи не ясен, идея баланса нам кажется чрезвычайно плодотворной.

При склеивании субстратов различной химической природы процессы образования адгезионных связей могут различаться по своему механизму и по скорости их протекания. Можно предположить, что с уменьшением толщины адгезива процесс, протекающий на одной из границ с большей скоростью, распространяясь в адгезиве, будет препятствовать развитию процесса с меньшей скоростью, что в результате ослабит степень взаимодействия на другой границе. Если такая конкуренция имеет место, то уменьшение толщины адгезива должно всегда снижать количество адгезионных связей на той границе, где взаимодействие протекает с меньшей скоростью, т. е. от толщины будет зависеть степень адгезионного взаимодействия.

Экспериментальная сложность доказательства этого предположения заключается в трудности или невозможности направленного разрушения

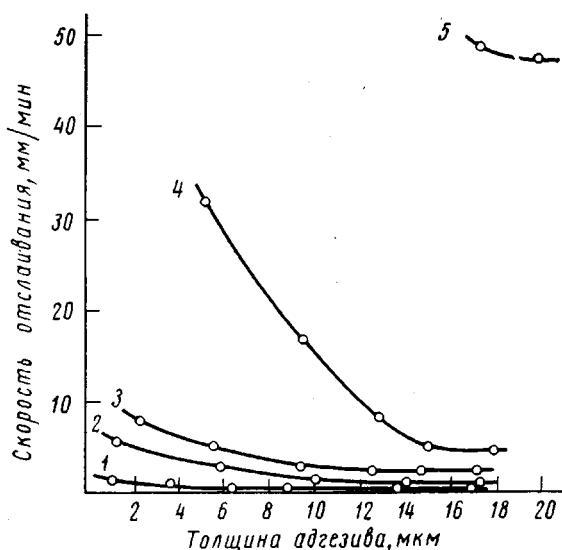


Рис. 1. Зависимость скорости отслаивания от толщины пленки адгезива различной природы:

1 —  $p$ ,  $p'$ ,  $p''$  — триизоцианаттрифенилметан, 2 — фенолформальдегидная смола, 3 — композиция на основе поли-1,1,2-трихлорбутадиена-1,3, 4 — поли-1,1,2-трихлорбутадиена-1,3, 5 — циклокачук

клеевого соединения по границе раздела между адгезивом и одним и тем же субстратом. В настоящее время существует методика разрушения kleевых соединений эластомера с металлом по границе адгезив — металл, которая заключается в отслаивании эластомерной части образца от металла в среде воды под действием постоянной нагрузки [4, 5]. Поэтому для исследования влияния одного субстрата на взаимодействие адгезива с другим было выбрано kleевое соединение эластомера с металлом, формируемое в процессе структурирования при термическом воздействии. Конструкция образцов соответствовала ГОСТ 411-69. Поверхность металла перед нанесением адгезива обезжиривали трихлорэтиленом и обрабатывали струей абразива (кроме тех случаев, которые оговорены). Эластомерные композиции готовили по стандартной рецептуре с наполнением — 50 вес. ч. углеродной сажи. Постоянная нагрузка при отслаивании составляла 0,8 кГ/см, температура воды 90°. Толщину пленки адгезива регулировали концентрацией его раствора и определяли весовым методом, исходя из покрытой адгезивом площади поверхности металла и плотности адгезива. Для количественной характеристики адгезии к металлу использовали скорость отслаивания, вычисляемую как отношение длины участка отслаивания к длительности отслаивания.

Была исследована зависимость скорости отслаивания эластомерной части образца из бутадиенитрильного сополимера (каучук СКН-26) от толщины пленки адгезива для адгезивов различной химической природы: 4,4',4"-триизоцианаттрифенилметана, фенолформальдегидной смолы новолачного типа с гексаметилентетраамином в качестве отвердителя, поли-1,1,2-трихлорбутадиена-1,3, композиции на его основе, циклизованного натурального каучука марки «термопрен». Из рис. 1 видно, что независимо от природы адгезива уменьшение толщины приводит к снижению степени адгезионного взаимодействия с металлом. Тип адгезива определяет минимальную скорость отслаивания и значение толщины, ниже которой она начинает расти. Эти данные можно объяснить лишь возрастанием с уменьшением толщины адгезива влиянием эластомера на взаимодействие адгезива с металлом.

Для подтверждения влияния эластомерного субстрата на взаимодействие адгезива с металлом была изучена зависимость скорости отслаивания от толщины для одного адгезива (композиция на основе поли-1,1,2-трихлорбутадиена-1,3) и различных эластомеров. Оказалось, как это видно из рис. 2, что при одних и тех же значениях толщины адгезива скоп-

рость отслаивания, характеризующая взаимодействие адгезива с металлом, зависит от природы эластомера. Особенно заметно эта зависимость проявляется в области малых толщин адгезива. При использовании другого адгезива природа эластомера влияет аналогичным образом.

Объяснение обнаруженных эффектов возможным контактом двух субстратов с уменьшением толщины адгезива и затеканием последнего в микронеровности поверхности металла не может быть принято, так как микрореологические процессы, связанные с заполнением адгезивом микродефектов поверхности [6], не должны приводить к оголению выступов поверхности металла, являющихся координационно ненасыщенными и наиболее активно адсорбирующими молекулы адгезива.

Таким образом, полученные данные позволяют считать, что уменьшение с толщиной пленки адгезива количества адгезионных связей на одной границе (степени взаимодействия) обусловлено большей скоростью на другой границе. В соответствии с такой трактовкой максимальная прочность должна быть при близких значениях скоростей адгезионных процессов. В этом случае толщина адгезива должна влиять на прочность в значительно меньшей степени.

Парадоксальным путем повышения прочности в соответствии с этими представлениями является ухудшение адгезии к субстрату, на границе с которым процесс протекает с большей скоростью. На границе с металлом этого можно добиться шлифованием его поверхности (средняя высота неровностей 10–12 мкм, против 40 мкм при обработке струей абразива), количество активных центров на поверхности металла уменьшается, что в результате снижает скорость образования адгезионных связей.

Для исследования такой возможности был выбран случай, когда скорость отслаивания была мала и не зависела от толщины в широком интервале значений последней, а разрушение образцов на воздухе при малых толщинах происходило с низкой прочностью между адгезивом и эластомерной частью образца. Увеличение толщины до предельного значения приводило к повышению прочности и разрушению образца по эластомерной части. Большая скорость взаимодействия адгезива (композиция на основе поли-1,1,2-трихлорбутадиена-1,3) с высокоразвитой поверхностью металла (обработка струей электрокорунда) препятствовала при малых толщинах образованию достаточного количества связей между эластомером

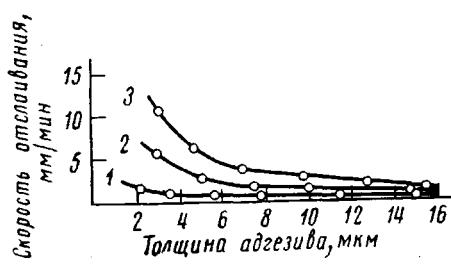


Рис. 2. Влияние природы эластомера на зависимость скорости отслаивания от толщины пленки адгезива на основе поли-1,1,2-трихлорбутадиена-1,3; 1 — ПНК, 2 — СКН-26, 3 — СКН-40

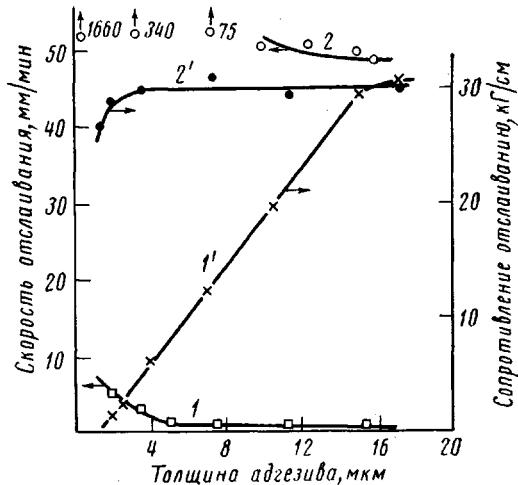


Рис. 3. Влияние характера обработки поверхности металла на зависимость скорости отслаивания (в воде) (1, 2) и сопротивления отслаиванию (на воздухе) (1', 2') от толщины пленки адгезива: 1 — поверхность обработана струей абразива, 2 — поверхность отшлифована

и адгезивом. Эти данные представлены на рис. 3 (кривые 1, 1'). Благодаря шлифованию скорость отслаивания резко увеличилась (кривая 2, рис. 3), что подтверждает уменьшение скорости адгезионного процесса на границе с металлом. Прочность образцов при этом значительно повысилась, причем разрушение даже при очень малых толщинах пленки адгезива происходило по эластомерной части образца (кривая 2'). Примечательно, что перегиб кривой для зависимости скорости отслаивания от толщины пленки адгезива в случае шлифованной поверхности происходит при значительно больших значениях толщины. Это также противоречит предположению о возможности непосредственного контакта субстратов при снижении толщины адгезива, так как при малых размерах выступов заполнение микродефектов должно было бы происходить при меньших значениях толщин.

Ухудшение адгезии к одному из субстратов, разумеется, не должно рассматриваться как универсальный способ повышения прочности kleевых соединений, так как уменьшение скорости адгезионного процесса должно быть, вероятно, в пределах, при которых за время формирования адгезионного взаимодействия образуется достаточное количество связей между адгезивом и субстратом.

Таким образом, можно считать доказанным наличие взаимного влияния субстратов на их взаимодействие с адгезивом в kleевом соединении. Обнаруженное явление обусловлено соотношением скоростей адгезионных процессов, носит характер закона и поэтому ставит под сомнение достаточность, а в ряде случаев и весомость рассматриваемых теориями адгезии условий для достижения прочного kleевого соединения. Правило баланса скоростей взаимодействия на обеих границах позволяет сделать вывод о предпочтительности систем из двух и более kleев для субстратов, резко отличающихся по своей природе.

Научно-исследовательский  
институт резиновой промышленности

Поступила в редакцию  
2 VI 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. М. Медведева, Б. В. Дерягин, С. К. Жеребков, Коллоидн. ж., 19, 412, 1957.
2. Б. В. Дерягин, С. К. Жеребков, А. М. Медведева, Коллоидн. ж., 21, 558, 1959.
3. А. М. Медведева, Б. В. Дерягин, С. К. Жеребков, Коллоидн. ж., 30, 82, 1968.
4. G. Klement, Kautschuk und Gummi, 1967, № 8, 465.
5. Л. В. Драчева, Л. В. Гинзбург, Ю. С. Зуев, А. М. Медведева, Физ.-хим. механика материалов, 6, 82, 1970.
6. В. Е. Гуль, Л. Л. Кудряшева, Сб. Адгезия полимеров, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 134.

УДК 541.64 : 539.2:543.422.27

#### ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СИСТЕМ ПОЛИМЕР — ПОЛИМЕР МЕТОДОМ ПАРАМАГНИТНОГО ЗОНДА

Т. А. Александрова, А. М. Вассерман, А. Л. Коварский,  
А. А. Тагер

Несмотря на широкое использование в практике различных полимерных композиций и большое число работ по изучению их свойств [1], часто трудно установить, в какой степени они однородны. С этой точки зрения представляет интерес исследование микронеоднородности смесей полимер — полимер методом парамагнитного зонда [2].