

УДК 541(64+183)

АДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА СТАТИСТИЧЕСКИХ СОПОЛИМЕРОВ ВИНИЛАЦЕТАТА И БУТИЛАКРИЛАТА¹

© 2002 г. А. Е. Чалых, А. А. Чалых, В. К. Герасимов

Институт физической химии Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 31

Поступила в редакцию 20.12.2001 г.
Принята в печать 08.05.2002 г.

Исследована зависимость сопротивления расслаиванию от состава адгезива – сополимера винилацетата и бутилакрилата – и скорости расслаивания. Показано, что с увеличением содержания бутилакрилата в сополимере и скорости расслаивания сопротивление расслаиванию изменяется по кривым с максимумом и сопровождается переходом от когезионного характера разрушения к адгезионному. Установлено, что прочность исследуемых адгезионных соединений характеризуется предельным напряжением разрушения, а сопротивление расслаиванию зависит от работы деформации слоя адгезива. Предложена простая методика определения вклада работы деформации в сопротивление расслаиванию.

Одним из наиболее распространенных методов определения адгезионных свойств полимеров является метод расслаивания [1–4]. Он основан на измерении внешнего усилия, необходимого для постепенного разрушения соединения адгезива с субстратом. Усилие расслаивания, отнесенное к единице ширины склейки, обычно используется для характеристики адгезионной способности полимерных субстратов и адгезивов. В то же время хорошо известно, что результаты, получаемые этим методом, в значительной степени зависят от условий испытания, геометрических размеров склеек, релаксационных процессов, протекающих в слое адгезива при его разрушении и формировании [1, 4, 5–8]. Несмотря на сложность интерпретации экспериментальных результатов, на их основе сделаны и делаются основополагающие выводы о природе и механизме адгезионного взаимодействия [1, 9, 10]. Напомним, что полученные таким образом результаты положены в основу диффузионной, электрической и реологической теорий адгезии [1, 10]. В последние годы в этой области физикохимии полимеров вновь вернулись к

детальному анализу закономерностей разрушения адгезионных соединений при расслаивании, что связано прежде всего с созданием и совершенствованием адгезивов, чувствительных к давлению [2].

Цель настоящей работы – изучение свойств адгезивов на основе статистических сополимеров винилацетата (ВА) и бутилакрилата (БА) при направленном изменении состава адгезива, природы субстратов и условий испытания.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили статистические сополимеры² бутилакрилата и винилацетата разного состава и близких ММ (табл. 1). Готовили две группы образцов. Для адгезионных исследований образцы (адгезивы) толщиной 150–200 мкм получали из 5 мас. % растворов в этилацетате методом шприцевания на тканевой ПА-подложке. Для измерения кривых деформация–напряжение при одноосном растяжении пленки такой же толщины готовили из тех же растворов методом полива на антиадгезионную ПЭТФ-подложку. Сушку всех образцов проводили при нормальных условиях в течение 8–10 ч, а затем при 373 К в вакууме 10⁻³ мм рт. ст. до достижения постоянной

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 99-03-33466).

E-mail: vladger@mail.ru (Герасимов Владимир Константинович).

² Выражаем благодарность Л.П. Вишневецкой и А.В. Замотовой, любезно предоставившим образцы сополимеров для исследования.

массы. Согласно данным масс-термического анализа, остаточное содержание растворителя в приготовленных таким образом пленках и адгезивах не превышало ~3 мас. %.

В качестве субстратов использовали промышленные пленки толщиной 50–100 мкм из различных по химической природе полимеров: ПЭ, ПП, ПЭТФ, ПВХ, ПА-6 и гидрат целлюлозы (целлофан) (табл. 2).

Адгезионное соединение, состоящее из адгезива на тканевой ПА-подложке и пленки субстрата, готовили приведением в контакт элементов склеек при комнатной температуре и удельном давлении ~0.2 МПа в течение 10–20 мин. Предварительными измерениями было показано, что за это время прочность адгезионных соединений достигает своего предельного значения.

Расслаивание приготовленных таким образом соединений (испытывали по 10 образцов) проводили в соответствии со стандартом ASTM D 1876-72 (двойное отслаивание под углом 90°, Т-метод [1]) при комнатной температуре и влажности 65–75% на разрывной машине "Instron 1121". Скорость расслаивания изменяли от 1 до 1000 мм/мин. Разброс результатов не превышал 8%.

Характер разрушения соединений определяли визуально, методами оптической и сканирующей электронной микроскопии. Кроме того, поверхности адгезива и субстрата до образования и после разрушения адгезионного соединения характеризовали поверхностной энергией, определяемой методом сидячей капли. Методика проведения этих измерений была традиционной [11]. По результатам этих измерений в рамках подхода Оуэнса и Вендта рассчитывали поверхностную энергию субстратов и адгезивов γ_s и γ_a , по которым оценивали термодинамическую работу адгезии [12]

$$W_A = \gamma_s + \gamma_a - \gamma_{sa} \approx 2[(\gamma_s^d \gamma_a^d)^{1/2} + (\gamma_s^h \gamma_a^h)^{1/2}] \quad (1)$$

Для пленок сополимеров после их отделения от антиадгезионной подложки определяли кривые напряжение – деформация на установке "Instron 1121" в указанном выше диапазоне скоростей при стандартных условиях испытания.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1, 2 представлены типичные экспериментальные зависимости сопротивления расслаиванию (A) от скорости расслаивания ω и состава сополимеров – содержания в них винилацетата (Φ_{VA}). Видно, что с формальной точки зрения характер этих зависимостей одинаков. Так, сопротивление расслаиванию изменяется со скоростью расслаи-

Таблица 1. Характеристики адгезивов

Адгезив	Содержание винилацетата, мас. %	$[\eta]^*$, дЛ/г	T_c , °C	γ^{**} , мДж/м ²
Полибутилакрилат	0	–	-52.0	31.5
Сополимер				
ВА–БА	10	0.96	-48.0	32.7
	30	1.00	-35.3	34.8
	50	0.90	-20.1	35.8
	55	0.78	-16.0	36.8
	70	1.06	-2.9	36.5
	90	0.94	16.9	36.9
ПВА	100	–	32.0	37.0

* В этилацетате при 30°C.

** При 25°C.

Таблица 2. Характеристики субстратов

Субстрат	$M \times 10^{-3}$	γ_s , мДж/м ²	Толщина, мкм	T_{pl} , °C	T_c , °C
ПЭ	60	31.5	80	141	-28 ... -50
ПП	120	32.4	80	177	-17
ПЭТФ	30	41.3	50	279	80
ПВХ	144	41.5	100	265	73
ПА-6	30	45.1	100	280	45
Целлофан	–	46.0	75	–	–

вания (при $\Phi_{VA} = \text{const}$) и составом сополимеров (при $\omega = \text{const}$) по кривым с максимумом. Величина максимума A_{max} и его положение на оси абсцисс зависят от природы адгезива и субстрата. Наибольшее значение A_{max} принимает в системах, где в качестве субстрата был использован целлофан ($\gamma_s = 46$ мДж/м²), а наименьшее – в адгезионных соединениях сополимера ВА–БА с полиэтиленом ($\gamma_s = 32.4$ мДж/м²) (табл. 2).

Во всех случаях экстремальное изменение сопротивления расслаиванию сопровождалось переходом системы от одного типа разрушения к

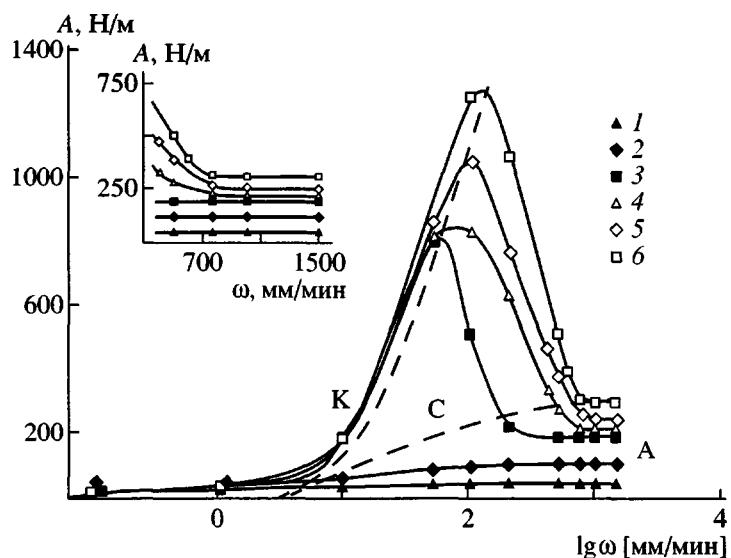


Рис. 1. Зависимость сопротивления расслаиванию от скорости деформации адгезионных соединений сополимера ВА-БА (50 : 50 мас. %) с ПЭ (1), ПП (2), ПВХ (3), ПЭТФ (4), ПА (5) и целлюлозой (6). Характер разрушения К – когезионный, А – адгезионный, С – смешанный. На врезке показан фрагмент кривой разрушения адгезионного соединения.

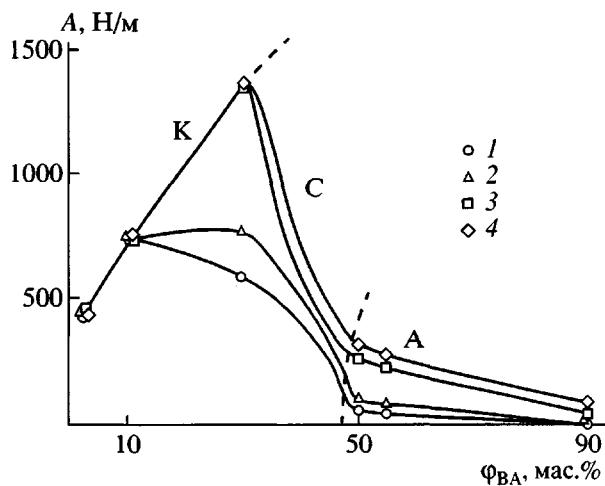


Рис. 2. Зависимость сопротивления расслаиванию от состава адгезива – сополимера БА и ВА. Субстраты: 1 – ПЭ, 2 – ПВХ, 3 – ПА, 4 – целлофан. Скорость расслаивания 1000 мм/мин.

другому. При малых скоростях расслаивания ($\omega < 100$ мм/мин) и значительном содержании в сополимере звеньев бутилакрилата ($\Phi_{\text{BA}} > 50\%$) наблюдалось когезионное разрушение соединений и отсутствие зависимости величины A от природы субстрата. В этой области разрушения с переходом от одного адгезива к другому положение кривых изменяется в полном соответствии с изменением их когезионной прочности (рис. 3б).

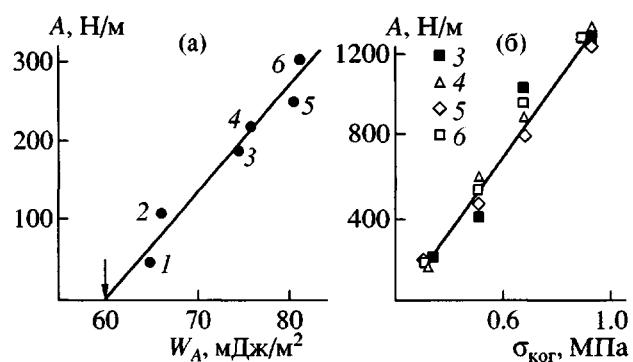


Рис. 3. Корреляционные зависимости между сопротивлением расслаиванию и термодинамической работой адгезии (а) и когезионной прочностью адгезивов (б). Обозначения субстратов соответствуют таковым на рис. 1. Характер разрушения адгезионный (а) (скорость деформации 1000 мм/мин) и когезионный (б). Положение стрелки соответствует значению термодинамической работы адгезии в системе ПГФЭ-сополимер ВА-БА (50 : 50 мас. %).

Для больших скоростей расслаивания ($\omega > 200$ мм/мин) и адгезивов с малым содержанием бутилакрилата в сополимере имеет место адгезионный характер разрушения соединений. В этой области разрушения наблюдается линейная корреляционная зависимость между сопротивлением расслаиванию и термодинамической работой адгезии, рассчитанной по уравнению (1) (рис. 3а). Следует отметить два факта. Во-первых, по або-

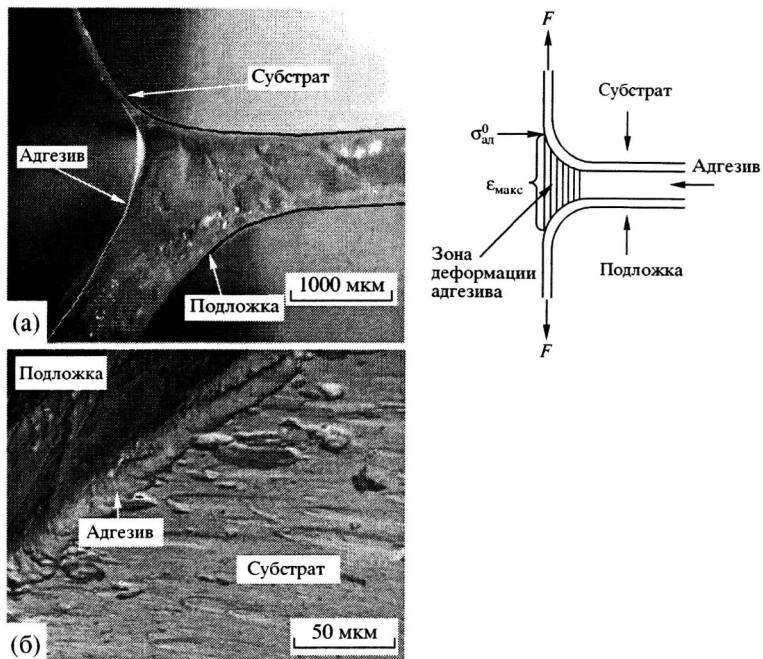


Рис. 4. Микрофотографии зоны деформации слоя адгезива при разрушении адгезионного соединения, полученные в оптическом (а) и растровом электронном (б) микроскопах, и схема зоны деформации. Пояснения в тексте.

лютной величине сопротивление расслаиванию в области когезионного и смешанного разрушения значительно превышает таковое в области адгезионного разрушения. Во-вторых, несмотря на адгезионный характер разрушения при $\omega > 200$ мм/мин, сопротивление расслаиванию постепенно снижается, асимптотически приближаясь к некоторой предельной величине A_{∞} . При когезионном разрушении склейки (рис. 1) невозможно определить точное значение адгезионного взаимодействия сопряженных фаз, можно сказать только, что адгезионное взаимодействие на границе адгезив – субстрат превышает измеренную величину когезионной прочности адгезива.

Очевидно, что при расслаивании, как и при других механических методах определения прочности адгезионных соединений [1], разрушению соединений предшествует процесс деформации адгезива; деформацией “свободных” концов адгезива, армированного тканью, и пленки субстрата мы пренебрегаем. Специфика расслаивания проявляется в неравномерном распределении напряжения в области деформации (рис. 4). Действительно, постепенное разрушение контакта адгезива с субстратом приводит к тому, что напряжение и деформация предыдущего участка слоя адгезива меньше напряжения и деформации последующего. Это означает, что напряжение и деформация на протяжении небольшого участка клеевого соедине-

ния, находящегося под действием внешней силы, постепенно возрастает до некоторых предельных [13] значений σ^0 и ε^0 , при которых собственно и происходит его разрушение. Поскольку в условиях эксперимента адгезив находится в высокоэластическом состоянии, поскольку значения σ^0 ниже, а значения ε^0 существенно выше, чем при разрушении стеклообразных адгезивов [14]. В стеклообразных адгезивах когезионная прочность значительно выше прочности адгезионного контакта, вследствие чего деформация адгезива в зоне разрушения адгезионного соединения невелика. Для высокоэластических адгезивов, наоборот, характерны большие деформации в зоне разрушения адгезионного соединения, вносящие заметный вклад в общую работу расслаивания адгезионного соединения.

Все эти данные, как нам кажется, достаточно наглядно показывают, что при испытании адгезионных соединений на основе сополимеров винилацетата и бутилакрилата существенную роль в формировании сопротивления расслаиванию играет процесс деформации слоя адгезива. Прямым доказательством наличия больших деформаций адгезива в зоне разрушения адгезионного соединения служат микрофотографии зоны разрушения (рис. 4) и поверхности субстратов после расслаивания (рис. 5). Видно, что поверхность субст-

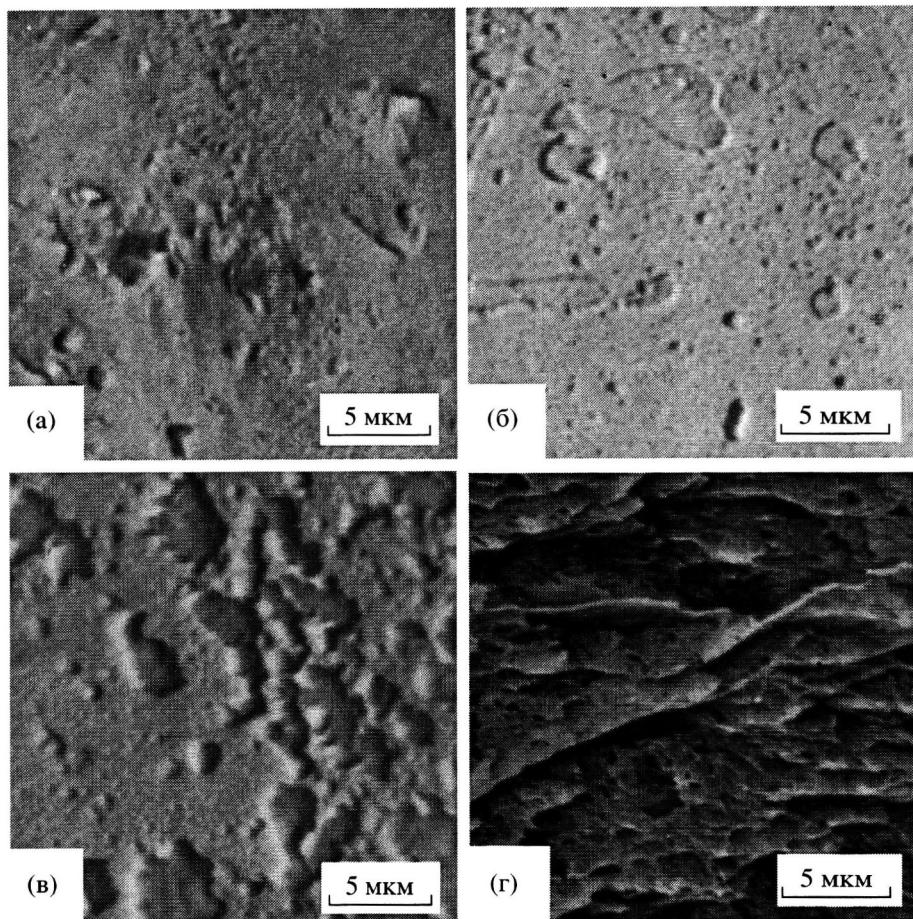


Рис. 5. Морфология поверхности субстрата: а – исходная, б – г – при адгезионном, смешанном и когезионном механизмах разрушения.

рата после адгезионного разрушения идентична исходной поверхности субстрата (рис. 5а, 5б). Поверхность субстрата после когезионного разрушения склейки (рис. 5г) полностью закрыта слоем адгезива с характерной морфологией. На поверхности субстрата при смешанном механизме разрушения адгезионного соединения (рис. 5в) присутствуют отдельные островки адгезива. Зона деформации адгезива наблюдается при всех типах разрушения соединений – когезионном, смешанном и адгезионном. При этом адгезионное разрушение сопровождается, как правило, обратимым восстановлением первоначальных размеров адгезива, т.е. разрушение происходит в области упругой и высокоэластической деформации. В случае когезионного и смешанного разрушения реализуются все типы морфологических картин, характерные для пластической деформации адгезива.

Из сказанного выше вытекает, что характер разрушения соединения определяется соотношением между величинами предельных напряжений, ха-

рактеризующих либо прочность адгезионного контакта $\sigma_{ад}^0$ (и соответственно $\varepsilon_{ад}^0$), либо когезионную прочность адгезива $\sigma_{ког}^0$ ($\varepsilon_{ког}^0$). Если $\sigma_{ад}^0 > \sigma_{ког}^0$, то имеет место когезионный тип разрушения, если $\sigma_{ад}^0 < \sigma_{ког}^0$, – адгезионный. Поскольку значения σ^0 и ε^0 связаны между собой, то можно предполагать, что при адгезионном разрушении $\varepsilon_{ад}^0 < \varepsilon_{ког}^0$.

Отсюда следует, что сопротивление расслаиванию является функцией суммарного напряжения, возникающего в малых по толщине деформированных слоях адгезива (рис. 4, схема) склейки единичной ширины [15]

$$A = kl \sum_0^{\varepsilon^0} \sigma_i(\varepsilon), \quad (2)$$

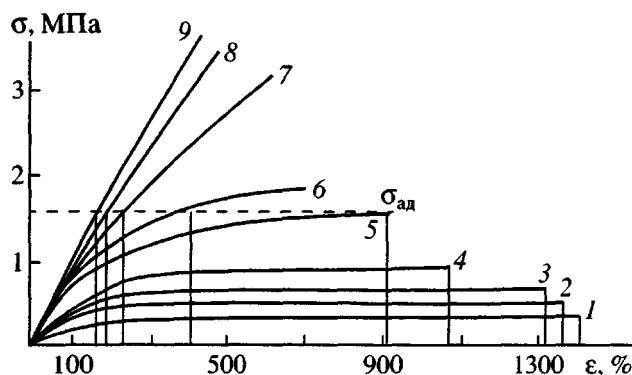


Рис. 6. Кривые растяжения пленок сополимеров БА и ВА (50 : 50 мас. %) при скорости деформации 10 (1), 20 (2), 50 (3), 100 (4), 200 (5), 300 (6), 500 (7), 750 (8) и 1000 мм/мин (9).

где k – коэффициент пропорциональности, связанный с геометрией зоны деформации [8, 16], l – толщина исходного слоя адгезива, σ_i – напряжение в i -м слое. При этом не учитывается работа, связанная с образованием кривоз и тяжей. При когезионном разрушении соединения величина $kl \sum_0^{\varepsilon^0} \sigma_i(\varepsilon)$ близка к удельной работе деформации

$A_{\text{деф}}^0$ при растяжении пленки адгезива до разрыва $\varepsilon_{\text{кор}}^0$. При адгезионном разрушении $\varepsilon_{\text{ад}}^0 < \varepsilon_{\text{кор}}^0$ и, естественно, $kl \sum_0^{\varepsilon^0} \sigma_i(\varepsilon) \leq A_{\text{деф}}^0$.

Величину $kl \sum_0^{\varepsilon^0} \sigma_i(\varepsilon)$ в первом приближении

можно оценить, используя кривую напряжение–деформация пленки адгезива, варьируя пределы суммирования и задавая геометрию зоны расслаивания [1]. На рис. 6 в качестве примера приведены типичные экспериментальные кривые σ – ε для адгезива сополимера ВА–БА в зависимости от скорости деформации. Видно, что все представленные кривые однотипны.

Используя кривые деформация–напряжение для пленки адгезива, аппроксимированные выражением $\sigma = \varepsilon/(a\varepsilon + b)$, где a и b постоянные, и задавая некоторое значение $\sigma_{\text{ад}}^0$, характеризующее адгезионное взаимодействие адгезива с субстратом и определяющее переход механизма разрушения от когезионного к адгезионному, проводи-

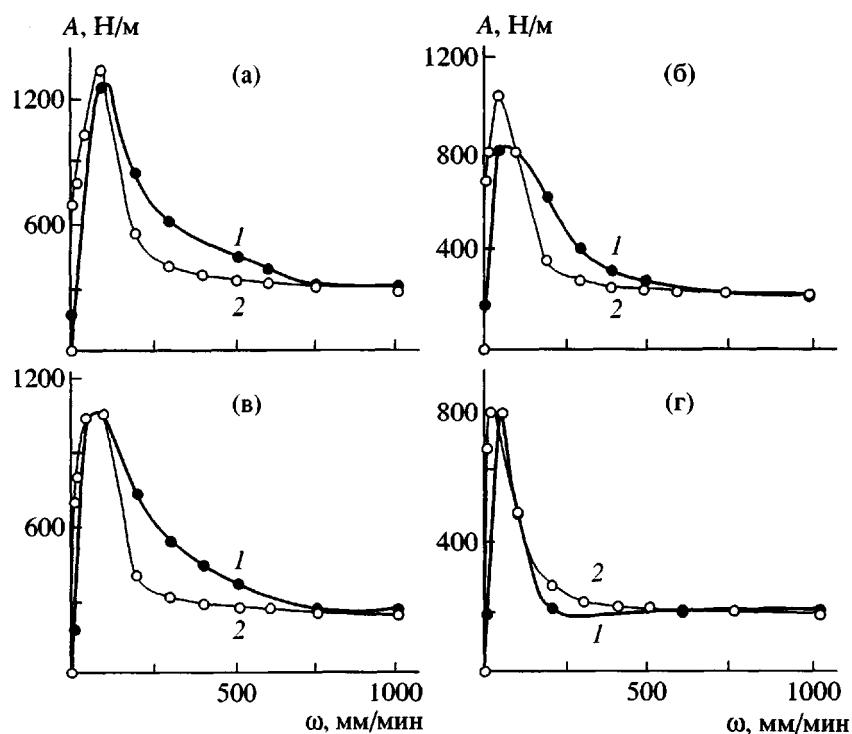


Рис. 7. Зависимость сопротивления расслаиванию от скорости деформации адгезионных соединений сополимера ВА–БА (50 : 50 мас. %) с ПВХ (а), ПЭТФ (б), ПА (в) и целлюлозой (г). 1 – экспериментальные данные, 2 – расчетные результаты.

ли расчет сопротивления расслаиванию. Для этого зону деформации адгезионного соединения разбивали на конечное количество слоев равной малой толщины l , из геометрии зоны разрушения (рис. 4, схема) определяли величины деформаций каждого слоя ε_i , а по кривым деформация–напряжение (рис. 6) – соответствующие значения σ_i . Сопротивление расслаиванию получали суммированием по уравнению (2).

Пределы суммирования определяются когезионной прочностью материала адгезива при $\sigma_{\text{ад}}^0 > \sigma_{\text{kor}}^0$ (рис. 6, кривые 1–4) или прочностью адгезионного контакта $\sigma_{\text{ад}}^0 < \sigma_{\text{kor}}^0$.

Результаты расчета сопротивления расслаиванию для различных субстратов представлены на рис. 7. Значение $\sigma_{\text{ад}}^0$ выбирали с таким расчетом, чтобы суммарное сопротивление расслаиванию соответствовало экспериментальному для максимальной скорости деформации (при развитом адгезионном разрушении). Видно, что расчетные кривые в целом правильно описывают скоростную зависимость сопротивления расслаиванию. В областях когезионного и адгезионного разрушений расчетные кривые практически совпадают с экспериментальными, а в области смешанного механизма разрушения они лежат несколько ниже экспериментальных. Это связано с тем, что модель в данном виде рассматривает процесс перехода от одного механизма разрушения к другому как скачкообразный, тогда как процесс разрушения реального адгезионного соединения при смешанном механизме характеризуется одновременным сосуществованием и когезионного и адгезионного механизмов разрушения (рис. 5в).

Полученные при обработке экспериментальных данных, приведенных на рис. 1 и 7, величины $\sigma_{\text{ад}}^0$ для различных субстратов ПВХ, ПЭТФ, ПА и целлюлозы составили 0.73, 0.83, 0.88 и 1.02 МПа соответственно.

Таким образом, использование данных по одностороннему растяжению пленок адгезива в рамках предложенной модели позволяет с достаточной точностью описывать изменение прочности адгезионных соединений в зависимости от условий ис-

пытаний и оценивать предельные напряжения адгезионного разрушения таких соединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кинлок Э. Адгезия и адгезивы. М.: Мир, 1991.
2. Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology / Ed. by Satas D. Warwick-Rhode Island: Satas and Associates, 1999. P. 1002.
3. Фрейдин А.С., Турусов Р.А. Свойства и расчет адгезионных соединений. М.: Химия, 1990.
4. Калнинь М.М. Адгезионное взаимодействие полиолефинов со сталью. Рига: Зинатне, 1990.
5. Дерягин Б.В., Кротова Н.А., Смилга В.П. Адгезия твердых тел. М.: Наука, 1973.
6. Guild F.J., Kinloch A.J. // Adhesion Science for the 21 Century / Ed. by Emerson J.A. Williamsburg: Adhesion Society, 2001. P. 56.
7. Piau J.-M., Ravilly G., Verdier C. // Adhesion Science for the 21 Century / Ed. by Emerson J.A. Williamsburg: Adhesion Society, 2001. P. 287.
8. Chalykh A.A., Chalykh A.E., Feldstein M.M. // Polym. Mater. Sci. Eng. 1999. V. 81. № 2. P. 456.
9. Wu S. Interface and Adhesion. New York: Marcel Dekker, 1982.
10. Вакула В.Л., Притыкин Л.М. Физическая химия адгезии полимеров. М.: Химия, 1984.
11. Степаненко В.Ю. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИФХ РАН, 1999.
12. Вуюцкий С.С. Курс коллоидной химии. М.: Изд-во АН СССР. 1949.
13. Москвитин Н.И. Физико-химические основы процессов склеивания и прилипания: М.: Лесная промсть, 1964.
14. Бабаевский П.Г., Кулик С.Г. Трещиностойкость отверженных полимерных композиций. М.: Химия, 1991.
15. Kaelble D.H. // Adhesives Age. 1960. V. 5. P. 37.
16. Чалых А.А. // Некоторые проблемы физической химии. М: ИФХ РАН, 2001.

Adhesive Properties of Random Vinyl Acetate–Butyl Acrylate Copolymers

A. E. Chalykh, A. A. Chalykh, and V. K. Gerasimov

*Institute of Physical Chemistry, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 31, Moscow, 119991 Russia*

Abstract—Relationships between the peel strength and the composition of an adhesive, vinyl acetate–butyl acrylate copolymer, and its peel rate were studied. It was shown that, as the content of butyl acrylate units in the copolymer increases and the peel rate grows, variations in the peel strength can be described by curves with a maximum and are accompanied by a transition from the cohesive to adhesive character of failure. It was demonstrated that the strength of the tested adhesive joints is characterized by an ultimate failure stress and the peel strength is dependent on the work of deformation of the adhesive layer. A simple procedure for determining the contribution from the work of deformation to the peel strength was suggested.