

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. В. КАРАСЕВ, Н. А. КРотова и член-корреспондент АН СССР Б. В. ДЕРЯГИН
ИССЛЕДОВАНИЕ ГАЗОВОГО РАЗРЯДА ПРИ ОТРЫВЕ ПЛЕНКИ
ВЫСОКОПОЛИМЕРА ОТ ТВЕРДОЙ ПОДКЛАДКИ

Как было нами показано (1), прилипание высокополимера к твердой подкладке связано с тем, что в период пленкообразования на поверхности раздела контактирующих веществ возникает двойной электрический слой. Работа отрыва, характеризующая прочность прилипания, в основном затрачивается на разведение зарядов двойного электрического слоя до наступления разряда. Как показывает опыт, эта работа всегда растет с увеличением скорости отрыва.

При бесконечно медленном раздвижении обкладок разность потенциалов их будет оставаться постоянной, и работа отрыва будет минимальна. При весьма быстром отрыве заряды конденсатора не успевают стекать, так что поверхностная плотность электризации меняется очень мало. В процессе отрыва емкость падает и, как следствие, возрастает потенциал, пропорционально ширине зазора h . Рост потенциала ограничивается наступлением разряда. Было показано (1), что разряд при отрыве приблизительно подчиняется закону Пашена:

$$V = f(ph), \quad (1)$$

где V — разрядный потенциал, p — давление газа и h — разрядный промежуток.

При анализе наших данных по способу, описанному ранее, по кривой Пашена для данного газа мы графически определяли величины разрядных потенциалов, разрядных промежутков и поверхностной плотности электризации двойного электрического слоя для данной системы полимер — подкладка. Нами также было экспериментально подтверждено вытекающее из теории возрастание предельной работы отрыва с уменьшением давления. Было отмечено, что отрыв пленки высокополимера от твердой подкладки сопровождается электрическими явлениями (свечение зазора, треск и т. д.). Эти явления, весьма распространенные и часто наблюдающиеся на практике, однако, совершенно не изучены. Повидимому, они сходны с явлениями так называемой «триболюминесценции», которые наблюдаются при раскалывании кристаллов. Согласно С. И. Вавилову (2), при этом в микроскопических трещинах возникают большие разности потенциалов; в разреженном воздухе в этих трещинах происходит электрический разряд, сопровождающийся излучением света. Сравнивая это явление с явлениями, интересующими нас, можно заметить, что хотя в одном случае происходит разделение разнородных, а в другом — однородных поверхностей, но механизм в обоих случаях одинаков (3).

Различными исследователями было найдено, что около 1000 различных веществ обнаруживают явления триболюминесценции: сахар, слю-

да, кристаллический кварц, нитрат урана, сахарин и др. (4). При разбивании сахара перед щелью кварцевого спектрографа наблюдается спектр из 23 полос в области 296—427 м μ , т. е. соответствующий спектру азота. Наибольшая яркость свечения наблюдается при давлении 10—40 мм рт. ст. Подобный спектр определен для целого ряда самых разнообразных веществ, однако, наряду с этим наблюдается еще и спектр, характерный для каждого вещества.

Переходя к интересующему нас случаю разъединения неодинаковых поверхностей, можно заметить, что здесь и подавно можно ожидать подобного же явления. Мы решили попытаться наблюдать его для того, чтобы установить при его помощи условия отрыва, при которых наблюдается газовый разряд и, следовательно, возможно применять закон Пашена. Опыты проводились в среднем вакууме, причем параллельно определялась адгезия высокополимера к стеклу.

Ранее указывалось (5), что работа отрыва пленки от подкладки, характеризующая адгезию, зависит от скорости, с которой производится отрыв; поэтому для полной характеристики адгезии необходимо определять ряд значений работы отрыва и соответствующих им величин скорости отрыва. Далее вычерчивается адгезиограмма $A = f(V)$ или в двойном логарифмическом масштабе: $\lg A = f(\lg V)$, где A — работа отрыва в эрг/см 2 , V — скорость отрыва в см/сек.

Для характеристики прочности прилипания различных полимеров можно сравнивать не только величины их «предельной» работы отрыва, но и соответствующие значения потенциалов и поверхностной плотности зарядов двойного слоя, рассчитанные с привлечением вспомогательного графика — кривой Пашена.

Опыты в настоящей работе были поставлены таким образом, что, с одной стороны, определялась величина работы отрыва и соответствующая ей скорость для системы высокополимер — подкладка в вакууме, а с другой стороны, велись наблюдения характера свечения в данной области адгезиограммы. В отдельном опыте для гуттаперчи и полихлорвинила (полимеров, подчиняющихся закону Пашена и обнаруживающих резко выраженную зависимость работы отрыва от давления воздуха) была исследована связь между появлением начала разрядов и давлением воздуха. Было обнаружено, что для гуттаперчи наиболее благоприятствует свечению понижение давления до 10 мм рт. ст., в то время как пленки полихлорвинила дают яркое свечение уже при 20 мм рт. ст., а также и при дальнейшем понижении давления до 10 $^{-1}$ мм. При давлении 10 $^{-3}$ мм рт. ст. свечение обычно исчезает. При испытании ряда других полимеров были обнаружены те же закономерности. В дальнейшем опыты проводились при давлении около 5 · 10 $^{-1}$ мм рт. ст.

На практике замечено, что на воздухе при разъединении, например, нитроцеллюлозы и желатины при разматывании рулонов кинопленки засвечивание эмульсии вследствие разрядов обнаруживается только в известных условиях, а именно, в сухом воздухе и при скорости разматывания не менее десятков см/сек. То же было найдено нами для других полимеров. В вакууме же можно ожидать, что разряд должен появляться при меньших скоростях, что и подтвердилось на опыте. При исследовании различных полимеров: полихлорвинила, гуттаперчи, каучука, бензилцеллюлозы, ацетилцеллюлозы на подкладке стекло крон № 7 для всех этих объектов был обнаружен в известных интервалах скоростей разряд, сопровождающийся более или менее интенсивным свечением голубовато-серого* или зеленого цвета. Наиболее яркое свечение зеленого цвета было обнаружено у полихлорвинила и бензилцеллюлозы, значительно более слабое голубовато-серое — у гуттаперчи, а также ацетилцеллюлозы.

* Оттенок свечения сходен с цветом катодного свечения в разрядной трубке.

У ряда полимеров при скоростях отрыва меньших 10^{-2} см/сек свечения не наблюдается. Исключение представляет полихлорвинил, у которого при отрыве от стекла с очень малой скоростью 10^{-5} см/сек можно

Таблица 1

Условия возникновения электрического разряда в вакууме 10^{-1} мм рт. ст. при отрыве пленок различных полимеров от стекла

Система	Скорость отрыва в см/сек	Характер разряда	Работа отрыва в эрг/см ²	Система	Скорость отрыва в см/сек	Характер разряда	Работа отрыва в эрг/см ²	
Бензилцеллюлоза — стекло	$7 \cdot 10^{-4}$	Свечения нет	$4 \cdot 10^4$	Гуттаперча — стекло	$2,8 \cdot 10^{-3}$	Свечения нет	$5 \cdot 10^4$	
	$4,2 \cdot 10^{-4}$	»			$5,3 \cdot 10^{-3}$	»		$1 \cdot 10^5$
	$2,1 \cdot 10^{-3}$	»			$1,5 \cdot 10^{-1}$	Очень слабое свечение		$1,4 \cdot 10^4$
	$1,4 \cdot 10^{-3}$	Слабое свечение в виде узкого вала вдоль границы отрыва		не определена		Слабое непрерывное свечение вдоль границы отрыва серо-голубого оттенка		
	5	Широкий светящийся вал; непрерывный разряд	$2 \cdot 10^3$	Полихлорвинил — стекло	$1,1 \cdot 10^{-5}$	Периодич. вспышки в виде зеленоватых искр через каждые 2—4 сек.	$5,9 \cdot 10^4$	
Ацетилцеллюлоза — стекло	7,5	То же	$9 \cdot 10^3$		$2,4 \cdot 10^{-3}$	Периодич. вспышки		
	$2,5 \cdot 10^{-1}$	Слабые периодич. вспышки в виде искры			$4,7 \cdot 10^{-1}$	Вначале периодич. вспышки, затем непрерывный разряд		
	1,25	Непрерывный разряд; свечение малой интенсивности			$4 \cdot 10^4$	2,7		Непрерывный разряд, свечение в виде широкого вала, оттенок зеленый

наблюдать ярко вспыхивающие искорки через каждые 2—4 сек. С повышением скорости до 10^{-2} — 10^{-1} см/сек наблюдается свечение в виде отдельных вспышек, подобных облаку или же в других случаях вееру, как у полихлорвинила, так и у других исследованных нами полимеров, кроме гуттаперчи. С дальнейшим повышением скорости до нескольких сантиметров в секунду отдельные вспышки сливаются, образуя непрерывный светящийся более или менее широкий вал вдоль границы отрыва (табл. 1).

Таблица 2

Длина участка разряда при отрыве различных полимеров от стекла (расчет по числу вспышек при отрыве полоски определенной длины)

Система	Давл. возд. в мм рт. ст.	Скорость отрыва в см/сек	Длина элемента, щели в мм
Ацетилцеллюлоза — стекло	$4,7 \cdot 10^{-1}$	$2,5 \cdot 10^{-1}$	7,5
Полихлорвинил — стекло	$5,7 \cdot 10^{-1}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-3}$
	$8,9 \cdot 10^{-1}$	$2,5 \cdot 10^{-1}$	3
Гуттаперча — стекло	12	$2,1 \cdot 10^{-1}$	11
	21	1,0	15

При скоростях 10^{-2} — 10^{-1} см/сек у ряда полимеров отрыв носит скачкообразный характер, т. е. происходит отдельными участками. В вакууме этот процесс сопровождается прерывистым свечением, вспышками. На воздухе при такой же скорости свечения не наблюдается, но изменение напряжения при отрыве имеет квазипериодический характер

Для объяснения этих явлений мы принимаем, что при отрыве разделяются элементарные участки; в образующейся при этом щели разности потенциалов между ее стенками возрастают до тех пор, пока не достигнут значения разрядного потенциала, после чего наступает газовый разряд, сопровождающийся вспышкой, в результате чего элементарный участок поверхностей длиной Δl (в направлении, перпендику-

лярном границе отрыва) оказывается разряженным и сразу же отывается; далее процесс возобновляется так, что разряды и отрыв происходят периодически.

Отсюда следует считать, что, по крайней мере в той области, где наблюдается свечение (газовый разряд), применение закона Пашена оправдано. Пользуясь как вспомогательным графиком кривой Пашена, мы можем для данного давления воздуха рассчитать величину разрядного промежутка. А зная эту величину и время, протекающее при отрыве полимера между отдельными вспышками, можно рассчитать среднюю эффективную скорость раздвижения обкладок конденсатора.

Кроме того, на основании полученных данных имеется возможность определить среднюю длину разряжаемых участков для различных полимеров.

Таблица 3

Длина участка разряда при отрыве различных полимеров от стекла (расчет по числу полных колебаний напряжения при отрыве полоски определенной длины, $p = 760$ мм рт. ст.)

Система	Скорость отрыва в см/сек	Длина элемент. щели в мм
Нитроцеллюлоза — стекло	$7 \cdot 10^{-3}$	4,2
Гуттаперча — стекло	$7 \cdot 10^{-3}$	4
Каучук — стекло	$1,6 \cdot 10^{-4}$	4
	$2 \cdot 10^{-3}$	2,3
	$2,5 \cdot 10^{-2}$	3

Длина участка разряда для полихлорвинила при отрыве его с малой скоростью 10^{-5} см/сек соответствует $2,10^{-4}$ см. При отрыве со средней скоростью $10^{-2}—10^{-1}$ см/сек для различных полимеров длина участка разряда колеблется от 3 до 15 мм (табл. 2). При отрыве на воздухе длину этого участка можно вычислить по «длине волны» колебаний напряжения ⁽⁶⁾. Эта величина при скорости 10^{-3} также соответствует нескольким миллиметрам (табл. 3).

Как уже было указано, при отрыве различные полимеры обнаруживают различную интенсивность, а иногда и различный оттенок свечения. Так, например, характерно зеленое свечение полихлорвинила. Принимая во внимание описанные выше работы о свече-

нии кристаллов при расколе их в вакууме, следует отметить, что и в случае разъединения разнородных тел, помимо свечения газового промежутка, должно наблюдаться еще и характеристическое излучение под влиянием бомбардировки поверхности вылетающими при отрыве электронами. Это, по видимому, имеет место для случая полихлорвинила.

Настоящая работа основана на непосредственных наблюдениях электрических явлений в вакууме и подтверждает ранее высказанную нами электрическую теорию адгезии.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
29 XII 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. В. Дерягин, Н. А. Кротова, Адгезия, изд. АН СССР, 1949; Н. А. Кротова, Диссертация, 1950. ² С. И. Вавилов, Люминесценция, ст. в Большой Сов. энцикл., 1932. ³ Б. В. Дерягин, Что такое трение, изд. АН СССР, 1952, стр. 240. ⁴ P. Lenard, F. Schmidt, R. Tomaschek, Handb. d. Exp. Phys., 23, T. 2, 1928; J. N. Stranski, E. Strauss, G. Wolff, Z. f. Elektrochem., 55, 633 (1951). ⁵ Б. В. Дерягин, Н. А. Кротова, Адгезия, гл. III, 1949, стр. 53, 68. ⁶ Б. В. Дерягин, Н. А. Кротова, Усп. физ. наук, 36, 387 (1948).