

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР Б. В. ДЕРЯГИН, Н. А. КРотова
и Ю. М. КИРИЛЛОВА

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ АДГЕЗИИ ВЫСОКОПОЛИМЕРОВ
К СТЕКЛУ ОТ ДАВЛЕНИЯ И ПРИРОДЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ ГАЗОВОЙ
СРЕДЫ**

В наших предыдущих работах ⁽¹⁾ была разработана электрическая теория адгезии, согласно которой прилипание полимеров к различным поверхностям обусловливается электростатическим притяжением зарядов двойного электрического слоя, образующегося у поверхности раздела при контакте подкладки и полимера в процессе пленкообразования.

Разрядный потенциал V_0 определяется, согласно закону Пашена, уравнением:

$$V_0 = f(ph), \quad (1)$$

где p — давление газа и h — разрядный промежуток.

Согласно теории ⁽²⁾, стр. 66), понижение давления должно увеличивать адгезию (работу отрыва). Уравнение Пашена можно представить в виде:

$$V_0^2 = 8\pi \frac{A_0}{p} (ph), \quad (2)$$

где A_0 — работа раздвижения обкладок конденсатора до наступления разряда.

При логарифмировании величин V и ph получаются прямые, пересекающие левую ветвь кривой Пашена (см. рис. 1). По точке пересечения могут быть определены значения V_0 и h . Зная эти величины, можно рассчитать величину поверхностной плотности электризации σ . Зная σ , можно определить работу отрыва A при любом другом давлении по уравнению

$$\lg V = \lg \left(\frac{4\pi\sigma}{p} \right) + \lg (ph). \quad (3)$$

Понижение давления смещает эту прямую вверх, повышая разрядный потенциал (при постоянном σ) и, следовательно, работу отрыва ⁽³⁾.

Опыт подтверждает эти теоретические соображения, так как в вакууме работа отрыва резко возрастает и наблюдается явление электронной эмиссии, указывающее на наличие высоких значений V в зазоре ⁽⁴⁾.

Настоящая работа имеет целью более систематическое исследование зависимости работы отрыва от давления и рода газа для ряда высокополимеров при отрыве их от стекла. В основе эксперимента лежали следующие соображения.

Из уравнения (3) получаем, разделив правую и левую части на ph и принимая $p = 760$ мм рт. ст.:

$$\frac{V_0^2}{ph} = \frac{8\pi A}{760} = 0,33 A. \quad (4)$$

Отсюда, логарифмируя, имеем:

$$2 \lg V_0 = \lg 0,33 A + \lg (ph). \quad (5)$$

Графически уравнение (5) представляет прямую. Если представить кривую Пашена в логарифмическом масштабе, то пересечение прямой (5) с кривой Пашена на общем их графике даст величину разрядного потенциала (ордината) и разрядного промежутка (абсцисса). Из этих

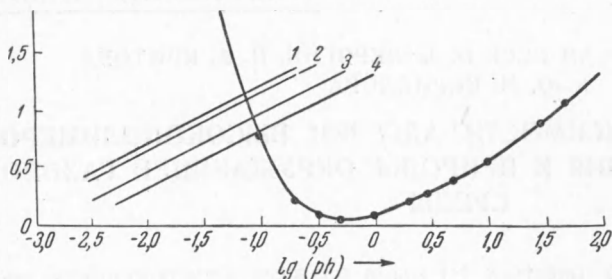


Рис. 1. Кривая Пашена в логарифмическом масштабе и пересечение ее прямой $2 \lg V = \lg 0,33 A + \lg (ph)$. Серия прямых 1, 2, 3, 4 соответствует бензил-, нитро-, этил- и ацетилцеллюлозе

данных можно вычислить поверхностную плотность электризации σ по уравнению

$$\sigma = \frac{\epsilon E}{4\pi}, \quad (6)$$

где диэлектрическая проницаемость воздуха $\epsilon = 1$ и градиент потенциала $E = V/h$. Подобные опыты были проведены нами для различных эфиров целлюлозы (рис. 1⁽⁵⁾).

Таким образом, экспериментально определяя A_0 и зная p , мы можем определить весьма важную величину σ , которая является постоянной для данной системы.

Определив σ в атмосферных условиях, можно количественно проверить применимость закона Пашена, подставляя его значение в видоизмененное уравнение (4)

$$\lg V_0 = \lg \left(\frac{4\pi\sigma}{p} \right) + \lg (ph). \quad (7)$$

Понижение давления p должно перемещать прямую уравнения (7) вверх. Отсюда получаются более высокие значения потенциала V , а, следовательно, и работы отрыва, так как

$$A_0 = \frac{\sigma V}{2}. \quad (8)$$

Проверка была произведена для ряда полимеров: полихлорвинила, гуттаперчи, эфиров целлюлозы при отрыве их от стекла. Прочность прилипания определялась следующим образом.

Адгезия полимеров характеризуется работой отрыва (1):

$$A = \frac{P}{b} (1 - \cos \alpha), \quad (9)$$

где P — груз; b — ширина отрываемой полоски; α — угол отрыва. A является функцией скорости отрыва, как это было нами показано ранее ((²), стр. 50).

Таким образом, для характеристики адгезии в данных условиях мы принимаем не случайную точку, а всю кривую $A = f(v)$ или $\lg A = f(\lg v)$, где v — скорость отрыва.

Отрыв производился в вакууме при помощи адгезиометра с магнитным пусковым механизмом. Наиболее четкие данные, характеризующие зависимость работы отрыва от давления газа, были получены для полихлорвинила и гуттаперчи (см. рис. 2 и 3). Эфиры целлюлозы (нитро- и ацетилцеллюлоза) также обнаруживают повышение адгезии в вакууме, однако менее резкое.

В наших предыдущих работах (⁶) было показано, что явление разряда (яркая вспышка газа при отрыве пленки в среднем вакууме,

равном 10—20 мм рт. ст.) наблюдается при достижении какой-то определенной, индивидуальной для каждого полимера скорости отрыва, составляющей в среднем от десятых долей до нескольких сантиметров в секунду. В высоком вакууме в этой области скоростей наблюдаются явления электронной эмиссии. Принимая это во внимание, мы условно обозначаем величину адгезии A_0 при скорости 1 см/сек как величину, соответствующую области применимости закона Пашена, и пользуемся ею в качестве характеристики адгезии при сравнении прочности прилипания различных полимеров.

На рис. 2 и 3 адгезиограммы $\lg A = f(\lg v)$ представляют собой систему параллельных прямых, располагающихся по мере понижения давления все выше одна над другой. Это позволяет вычислить величины работы отрыва A_0 при $v = 1$ см/сек и изобразить их в функции давления P в двойном логарифмическом масштабе.

Наблюдаемые нами закономерности достаточно отчетливы и подтверждают электрическую теорию адгезии, если принять во внимание сложность явлений, сопровождающих процесс отрыва.

Рассчитывая величину разрядных потенциалов и разрядных промежутков при помощи кривой Пашена, можно обнаружить, что с понижением давления эти величины значительно возрастают (последняя из них от 10^{-4} до 10^{-3} см). Возрастание разрядного промежутка объясняется увеличением свободного пути пробега частицы при разрежении; для осуществления достаточного числа столкновений и нарастания лавины потребуются, следовательно, более высокие потенциалы.

Известно, что разрядный потенциал в трубке между металлическими электродами меняется в зависимости от рода газа при прочих равных условиях. Отсюда можно сделать предположение, что поскольку работа отрыва $A = \sigma V/2$ связана с разрядным потенциалом, то изменение газовой среды должно, в свою очередь, оказать влияние на прочность прилипания. Поэтому мы исследовали влияние рода газа на процесс отрыва пленки полихлорвинила от стекла. Опыты проводились при давлении 150 мм рт. ст. в атмосфере аргона и азота. При этом из адгезиограмм определялись и сравнивались между собою величины A_0 . Получены следующие значения A_0 (в эрг/см²): аргон $7 \cdot 10^3$; азот $2 \cdot 10^4$; воздух $6 \cdot 10^4$.

Понижение адгезии полимера в аргоне, подтверждающее наши предыдущие опыты (7), определенно указывает, что изменение характера разряда влияет на величину адгезии. Так как аргон является мало адсорбирующимся газом, то этот эффект никак нельзя объяснить его адсорбцией.

Применяя предыдущий метод расчета, при помощи кривой Пашена можно рассчитать и сравнить между собою величины поверхностной плотности электризации σ для различных случаев. Так как σ является

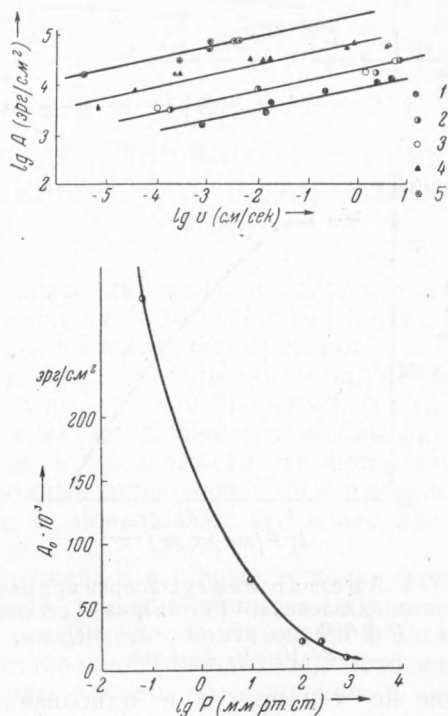


Рис. 2. Адгезиограммы полихлорвинила при различных давлениях. Полихлорвинил — стекло. 1 — $P = 760$ мм рт. ст., 2 — 250 мм, 3 — 100 мм, 4 — 10 мм, 5 — 0,06 мм

постоянной, характеризующей данную систему, и не зависит от условий разряда при отрыве, если только последний протекает достаточно быстро, то сравнение величины σ при отрыве одного и того же поли-

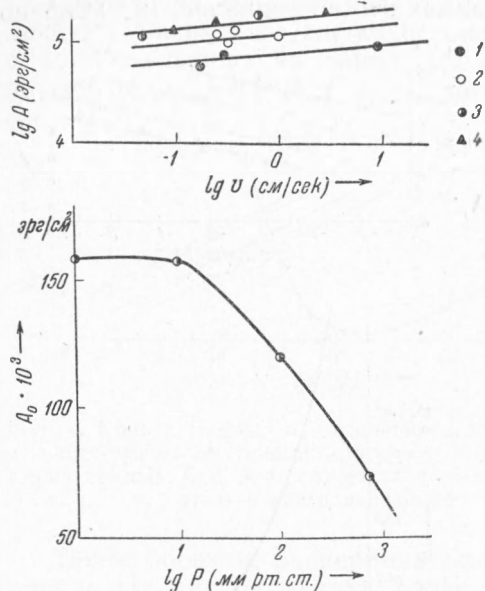


Рис. 3. Адгезиограммы гуттаперчи при различных давлениях. Гуттаперча — стекло.

1 — $P = 760$ мм рт. ст., 2 — 100 мм, 3 — 10 мм, 4 — 1 мм

лоя не так просто и однозначно рупп в молекуле адгезива.

Заключение

Разработана методика определения разрядного потенциала, разрядных зазоров и поверхностной плотности электризации путем исследования адгезиограмм полимер — стекло с привлечением вспомогательного графика с кривой Пашена.

Из опытов по влиянию давления и природы газа на адгезию полимеров к стеклу может быть доказана применимость закона Пашена к исследуемому явлению.

Предлагается новая характеристика адгезии, имеющая определенный физический смысл и зависящая от природы соединяемых тел: поверхностная плотность электризации двойного электрического слоя на поверхности раздела пленка — подкладка.

Изучая влияние различных факторов, в том числе молекулярного строения адгезива и подкладки, на эту величину, можно осуществлять рациональный подбор склеивающих и лакообразующих полимеров и подкладки и создавать условия, повышающие адгезию.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
12 V 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. В. Дерягин, Н. А. Кротова, ДАН, 61, 849 (1948).
- ² Б. В. Дерягин, Н. А. Кротова, Адгезия, Изд. АН СССР, 1949, стр. 66.
- ³ Б. В. Дерягин, Н. А. Кротова, УФН, 36, 387 (1948).
- ⁴ В. В. Карасев, Н. А. Кротова, Б. В. Дерягин, ДАН, 88, 777 (1953).
- ⁵ Ю. М. Кириллова, Н. А. Кротова, Тр. конфер. по коллоидн. химии, Минск, 1954.
- ⁶ В. В. Карасев, Н. А. Кротова, Б. В. Дерягин, ДАН, 89, 109 (1953).
- ⁷ Н. А. Кротова, Исследование прилипания и склеивающего действия, Докт. диссерт., ИФХ, 1950.
- ⁸ Н. А. Капцов, Электрические явления в газах и вакууме, 1947.