

УДК 539.61:539.219.3

НОВОЕ В ДИФфуЗИОННОЙ ТЕОРИИ АДГЕЗИИ ПОЛИМЕРОВ

Щербина А.А.^{1,2}, Чалых А.Е.¹

¹*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН
119991, Москва, Ленинский пр., 31, корп. 4*

²*ФГБУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И.
Менделеева», 125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9*

aachalykh@mail.ru

По результатам морфологических исследований установлено, что разрушение адгезионных соединений локализовано в определенной области концентрационного градиента независимо от того, на какую глубину продиффундировали макромолекулы адгезива и субстрата. Это позволяет нам утверждать, что кинетика изменения прочности АС в такой системе связана не столько с процессами диффузии, сколько с процессами формирования «слабой зоны». Эти измерения могут быть использованы для идентификации механизма формирования адгезионного соединения только в том случае, когда закономерности формирования дефектной зоны совпадают с закономерностями взаимодиффузии в системе адгезив-субстрат.

Представления о роли диффузии в явлении «самослипания» каучуков возникли в 40 годах прошлого столетия. Вначале они имели характер догадок и предположений и только после систематических исследований С.С. Воюцкого по аутогезии полимеров они оформились в научную гипотезу [1]. Дальнейшие исследования в этой области, в которых было установлено качественно одинаковое влияние различных факторов на диффузионные процессы и адгезию полимеров, послужили основой для превращения гипотезы в научную теорию [2-4].

Уже в начале исследований было отмечено, что диффузионная теория адгезии не может считаться универсальной. Область ее применения была ограничена определенными рамками и допущениями. Во-первых, выдвинуты два критерия – термодинамический – полимеры (адгезив и субстрат) должны быть взаимно растворимы, и кинетический – макромолекулы и их фрагменты должны обладать достаточной подвижностью для осуществления взаимопроникновения цепей в зоне сопряжения фаз.

Во-вторых, взаимопроникновение цепей между контактирующими образцами обусловлено миграцией концевых групп макромолекул. Продиффундировавшие сегменты макромолекул удерживаются в контактирующих фазах посредством межмолекулярных сил.

В-третьих, прочность адгезионного соединения F пропорциональна числу цепей N , пересекающих «границу раздела» образцов, и глубине взаимопроникновения макромолекул X

$$F = f \cdot N \cdot X, \quad (1)$$

где f – коэффициент пропорциональности, имеющий размерность единичной силы, F – напряжение отрыва (давление прилипания).

Наконец, глубина проникновения макромолекул определяется соотношением

$$X = (\pi D_0 / 2)^{1/2} \cdot t^{(1-\beta)/2}, \quad (2)$$

которое получено при решении второго закона Фика с переменным во времени коэффициентом диффузии $D = D_0 t^{-\beta}$ [2]. Здесь β – эмпирическая постоянная.

Окончательные аналитические уравнения, описывающие кинетику нарастания прочности для аутогезии, измеряемой методом расслаивания, имеет вид:

$$F_{\text{аутогезия}} = f \cdot (\pi D_0 / 2) (2N_A \rho / M)^{1/3} (t^{(1-\beta)})^{1/2}; \quad (4)$$

для адгезии в системе адгезив – субстрат:

$$F_{адгезия} = f \cdot (N_A)^{2/3} (\pi/2) \times [(2\rho_1/M_1)^{2/3} D_{01}^{1/2} + (2\rho_2/M_2)^{2/3} D_{02}^{1/2}] \times (t^{(1-\beta)})^{1/2} \quad (5)$$

Здесь D_{0i} – коэффициенты диффузии фрагмента макромолекулы в адгезив и субстрат.

Неотъемлемой частью диффузионной теории адгезии являются представления о механизме разрушения соединений. Авторы диффузионной теории связывали этот параметр с глубиной проникновения макромолекул. При «малой глубине» проникновения [4] работа расслаивания определяется работой преодоления межмолекулярных сил, т.е. работой извлечения макромолекулы из субстрата. В этом случае разрушение адгезионной связи происходит по механизму «скольжение цепей» (рис. 1). При большой глубине проникновения работа расслаивания обусловлена работой деформации цепей и разрушения макромолекул по химическим связям (рис. 2). Предполагается, что в первом случае характер разрушения соединения **адгезионный**, во втором – **когезионный**.

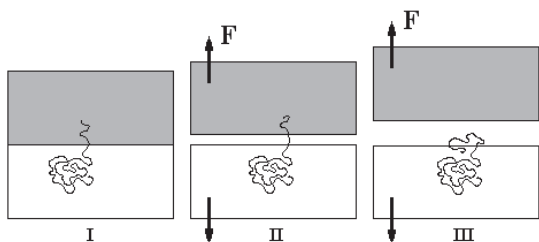


Рис. 1. Схема «малой глубины» проникновения макромолекулы при формировании адгезионного соединения (I) и ее извлечение при его разрушении (II и III).

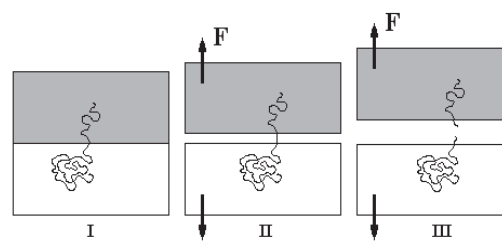


Рис. 2. Схема «большой глубины» проникновения макромолекулы при формировании адгезионного соединения (I) и разные стадии конформационных изменения при его разрушении (II и III).

Экспериментальная проверка основных положений и следствий диффузионной теории адгезии в течение достаточно длительного времени проводилась опосредованно по результатам измерений кинетики образования и разрушения адгезионных и аутогезионных связей. Такой подход встречается и в некоторых работах последнего времени. Так в исследованиях [5] изменение прочности при сдвиге адгезионных соединений аппроксимировалось функцией

$$\sigma \cong \sigma_0 + \alpha \cdot t^{1/4} \quad (6)$$

где σ_0 – прочность в начальный момент контакта, α – скорость возрастания прочности. Предполагается, что α связана с коэффициентом диффузии «выделенного участка цепи» соотношением $\alpha = K \cdot D^{1/4}$. Однако в большинстве подобных работ не приводятся прямые экспериментальные данные, подтверждающие тот или иной механизм разрушения соединения.

Требование взаимной растворимости полимеров. Накопленный к настоящему времени экспериментальный материал по структуре переходных зон в адгезионных соединениях [6] однозначно указывает на ограниченность этого требования. Во-первых, показано, что большинство полимерных систем частично совместимы, а составы сосуществующих фаз являются функциями температуры и давления. Во-вторых, в таких системах переходные области, возникающие при сопряжении полимеров, представляют собой суперпозицию трех зон – межфазной границы и двух диффузионных зон, соответствующих областям истинных растворов диаграмм фазового состояния (рис. 3).

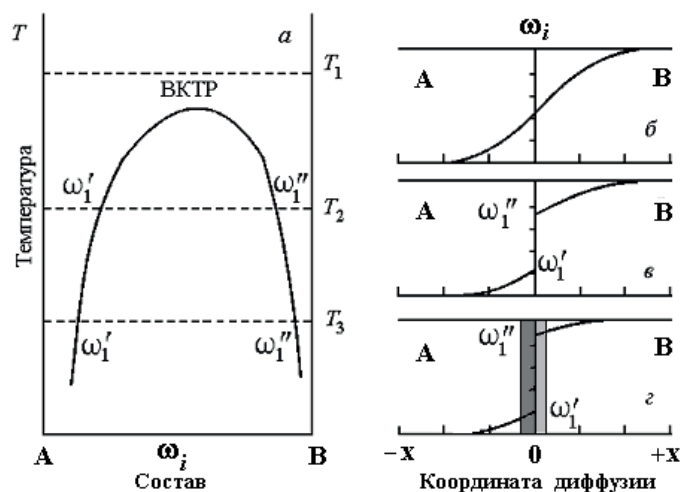


Рис. 3. Диаграмма аморфного расслоения бинарной системы А□В (а) и концентрационные профили в переходных зонах адгезионных соединений при температурах формирования соединений: T_1 (б), T_2 (в), T_3 (г). А – адгезив, В – субстрат. Заштрихованы области вторичного фазового распада при переходе от T_1 к T_3 [6].

Наконец, изменение температурных условий формирования и эксплуатации адгезионных соединений приводит к вторичным фазовым превра-

щениям вблизи межфазной границы и образованию сложной градиентной гетерогенной переходной области (рис. 3в).

Очевидно, что эти результаты требуют уточнения исходной концепции диффузионной теории адгезии.

Требование «достаточной подвижности» макромолекул в зоне сопряжения фаз. Количественной мерой трансляционной подвижности макромолекул являются ее парциальные коэффициенты диффузии, характеризующие микроброуновское движение мономерных звеньев D_0 , сегментов цепей $D_{\text{сегм}}$ и макромолекул в целом D . Они связаны между собой простым степенным соотношением

$$D = D_0 \cdot M^{-b} \quad (7)$$

где b – постоянная, равная «1» для олигомеров и «2» – для высокополимеров. В настоящее время установлено, что трансляционные коэффициенты диффузии олигомеров изменяются с изменением температуры и молекулярной массы в интервале значений от 10^{-7} до 10^{-9} см²/сек, для полимеров – от 10^{-10} до 10^{-15} см²/сек. Этот результат позволяет нам утверждать, что скорость формирования диффузного межфазного слоя, образованного сегментами макромолекул сопряженных фаз, много больше скорости проникновения макромолекул в матрицу адгезива.

Глубина проникновения макромолекул определяется соотношением (2), а коэффициент диффузии, согласно первоначально разработанной диффузионной теории адгезии, уменьшается по мере увеличения времени наблюдения. Однако современные экспериментальные наблюдения эволюции концентрационных профилей в различных полимерных адгезионных системах показали, что трансляционный коэффициент диффузии макромолекул не зависит от времени, т.е. $D = \text{const}$, а глубина проникновения характеризуется соотношением $X = (2D \cdot t)^{1/2}$. Именно это соотношение ха-

рактирует при рептационном механизме диффузии выход макромолекулы из «трубы» и формирование нового фрагмента сетки зацепления. Для сравнения на рис. 4 нанесены средние размеры протяженности межфазных границ по Гельфанду и размеров клубков макромолекул. Можно видеть, что формирование и проникновение макромолекул (вставка на рис. 4, положения А и В) через межфазную границу происходит за сравнительно короткое время – несколько минут, после чего макромолекула оказывается распределенной среди макромолекул субстрата (вставка рис. 4, положение С) и прямого участия в деформационных и ориентационных процессах в области межфазной границы, в соответствии с традиционными положениями диффузионной теории, не принимают участие.

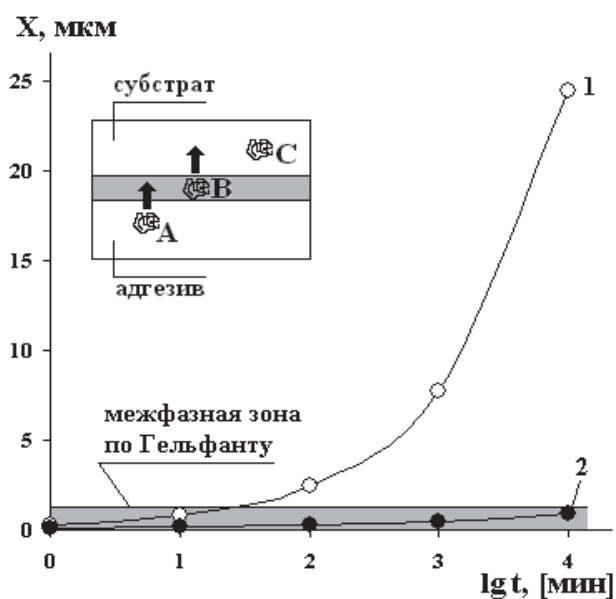


Рис. 4. Глубина проникновения макромолекул X в адгезионном соединении (вставка), связанная с диффузией макромолекул 1 и фрагмента макромолекул 2. Заштрихованная область соответствует размеру межфазной зоны по Гельфанду. А – исходное положение молекулы адгезива; В и С – результат диффузии молекулы адгезива в субстрат.

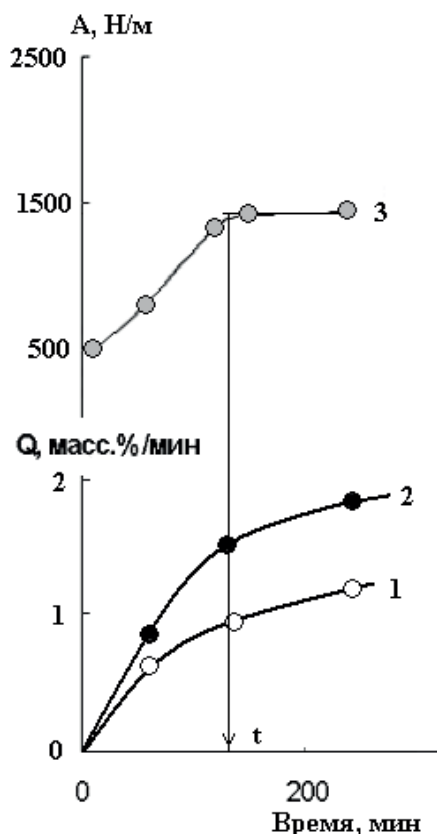


Рис. 5. Корреляционная зависимость между кинетикой нарастания прочности адгезионного соединения (3) и кинетикой массопереноса СЭВА70 в ПВХ (2) и ПВХ в СЭВА70 (3).

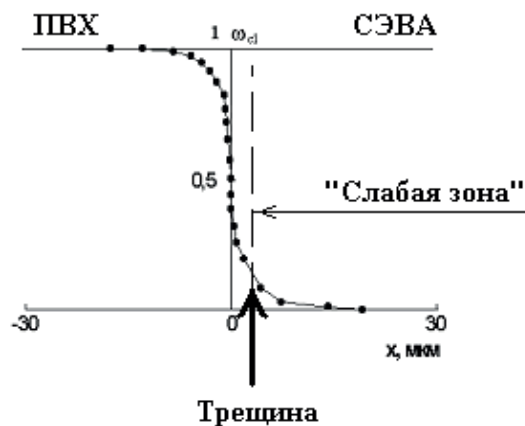


Рис. 6. Профиль распределения концентрации в градиентной зоне системы ПВХ-СЭВА. Стрелкой показано расположение «слабой зоны», по которой происходит разрушение соединения.

Прочность образовавшегося соединения. Результаты комплексных измерений концентрационных градиентов и определения диффузионных потоков через межфазную границу [7], идентификации характера разрушения, кинетики изменения прочности на расслаивание позволили нам на конкретной системе ПВХ-СЭВА предложить следующий механизм влияния диффузии на адгезию. На рис. 5 и 6 показано, что адгезионная прочность достаточно быстро достигает своего предельного стабильного значения, несмотря на то, что в системе продолжают интенсивно протекать процессы массопереноса.

По результатам морфологических исследований установлено, что разрушение АС локализовано в определенной области концентрационного градиента независимо от того, на какую глубину продиффундировали мо-

лекулы ПВХ в СЭВА. Это позволяет нам утверждать, что кинетика изменения прочности АС в такой системе связана не столько с процессами диффузии, сколько с процессами формирования «слабой зоны».

ЛИТЕРАТУРА

1. *Воюцкий С.С.* Аутогезия и адгезия высокополимеров. М.: Ростехиздат. 1960. 211с.
2. *Васенин Р.М.* // Высокомолек. соед. 1961. №3. С.679.
3. *Васенин Р.М.* Дис. докт. хим. наук. – М.: МИТХТ. 1964.
4. *Ву С.* в сб.: Полимерные смеси, Том 1 / под ред. Пола Д. и Ньюмена С. М.: Мир.1981. С.282-332.
5. *Бойко Ю.М.*// Высокомолек.соед. сер.А 2002. Т.44.№7 Т.1160-1167.
6. Клеящие материалы. Герметики: Справ. / Петрова А.П., Донской А.А., Чалых А.Е., Щербина А.А.; Под ред. А.П. Петровой. –СПб.: НПО «Профессионал». 2008. 592с.
7. *Щербина А.А., Горбунов А.Д., Вокаль М.В.* // Структура и динамика молекулярных систем: Сб. статей. Вып. XI, Ч. II. – Казань: КГУ, 2004. С.248-255.