

ДАВЛЕНИЕ ПРИЛИПАНИЯ В ДИФФУЗИОННОЙ ТЕОРИИ АДГЕЗИИ ПОЛИМЕРОВ

P. M. Васенин

На молекулярный механизм адгезии существуют три точки зрения [1, 2]. Область применимости каждой из них ограничена определенными рамками. Теория адгезии, развиваемая Воюцким [2], исходит из представления о решающей роли диффузионных явлений в явлениях прилипания и применима поэтому только к системам со взаимно растворимыми компонентами. Опытные факты по адгезии полимеров находят удовлетворительное качественное объяснение в теории Воюцкого [2]. В настоящей статье намечены пути количественной трактовки проблемы.

Рассмотрим систему субстрат — адгезив. Такая система представляет собой два полимерных образца, приведенных в тесный контакт. Площадь контакта 1 см^2 . В момент соприкосновения образцов полимеров вследствие теплового движения возникает процесс взаимного проникновения макромолекул — диффузия. Результатом этого процесса является слипание образцов. Прочность образующегося соединения пропорциональна количеству концевых частей макромолекул, продиффундировавших из одного образца в другой и глубине их проникновения.

Часть макромолекулы, продиффундированная за время контакта t , при отрыве образцов по прямой, нормальной к плоскости контакта, оказывает сопротивление такому воздействию. Сила сопротивления может быть рассчитана элементарным путем. При адгезии неполярного полимера к полимеру сходной с ним химической природы эту силу можно отождествить с тем количеством движения, которое передается за 1 сек. всеми группами продиффундировавшей части макромолекулы атомным группам другого образца.

Если скорость отрыва образцов v , масса атомной группы m , количество групп n и частота соударения группы в единицу времени с окружающими молекулами v , то сила сопротивления движению молекулы при отрыве будет равна [3, 4]¹

$$f = \frac{mv}{2} vn. \quad (1)$$

Количество концевых частей линейных неразветвленных молекул на единицу площади 1 см^2 (принимаем, что только они способны к диффузии и осуществляют скрепление адгезива и субстрата, хотя в определенных специфических условиях, вероятно, возможна диффузия срединных участков цепей), равно

$$(2N\rho/M)^{\frac{1}{2}}. \quad (2)$$

Число свободных концов макромолекул, способных к диффузии, у разветвленных молекул больше. Их количество можно учесть

$$\left[\frac{(2 + p) N\rho}{M} \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (3)$$

¹ Силу сопротивления, возникающую при вырывании макромолекул можно определить и другим способом. Для этого необходимо рассчитать силу взаимодействия двух атомных групп, используя известные уравнения для межмолекулярных сил.

Здесь M — молекулярный вес и ρ — плотность образца полимера; p — число разветвлений и N — число Авогадро.

В явлениях адгезии разветвления играют двоякую роль. С одной стороны, короткие разветвления затрудняют диффузию и тем самым должны уменьшать адгезию полимеров. С другой стороны, длинные разветвления могут играть роль свободных концевых частей, способных диффундировать и осуществлять скрепление адгезива и субстрата. Однако при большом количестве даже длинных разветвлений только часть из них может находиться вблизи плоскости контакта и пересекать ее. Поэтому p в уравнении (3) — это эффективное число разветвлений, одновременно участвующих в диффузии через плоскость контакта адгезив — субстрат.

Формулы (2) и (3) определяют количество концевых частей макромолекул на единице площади (1 см^2) и только приближенно учитывают количество концов, участвующих в скреплении адгезива и субстрата. По мере увеличения времени контакта их количество растет до максимального для этиленовых цепей ($3 \cdot 10^{14}$).

Таким образом, сила сопротивления вырыванию частей макромолекул одного образца, процикших в другой на глубину, равную n группам или длине n связей $C - C$, равна

$$F = \frac{N^{2/3}}{2} mv \left[\frac{(2+p)\rho}{M} \right]^{2/3} v \cdot n. \quad (4)$$

При обоюдном проникновении (диффузии) макромолекул обоих образцов на глубину n_1 и n_2 соответственно

$$F_{\text{ад}} = \frac{N^{2/3}}{2} mvv \left\{ \left[\frac{(2+p_1)\rho_1}{M_1} \right]^{2/3} n_1 + \left[\frac{(2+p_2)\rho_2}{M_2} \right]^{2/3} n_2 \right\}. \quad (5)$$

Эта суммарная сила сопротивления отрыву образцов и определяет прочность скрепления адгезива и субстрата или адгезионную прочность соединения. (По терминологии Дерягина — давление прилипания или адгезионное давление.)

Для определения адгезионной прочности (давления прилипания) необходимо рассчитать количество групп макромолекул n_1 и n_2 , продиффундировавших за время t . Эта задача может быть решена при помощи второго закона Фика. Рассматриваемая система характеризуется следующей особенностью: при увеличении времени контакта размер частей макромолекул, диффундирующих из адгезива в субстрат, непрерывно растет. Последнее влечет за собой уменьшение подвижности концевых частей макромолекулы и замедление диффузии. В диффузионном законе это обстоятельство должно найти отражение в изменении (уменьшении) коэффициента диффузии во времени. Следовательно, необходимо решить уравнение [5]

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D(t) \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}. \quad (6)$$

Решение этого уравнения легко получить, задав закон изменения D с t и произведя замену переменных

$$dT = K_D (1 - \beta) t^{-\beta} dt, \quad (7)$$

где $\beta \neq 1$ и T — новая переменная.

Тогда уравнение (6) преобразуется к виду

$$\frac{\partial c}{\partial T} = \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}. \quad (8)$$

Если начальная концентрация концов молекул равна c_0 , то решение уравнения (8) при граничных начальных условиях (9)

$$c = c_0, \quad t > 0, \quad x = 0; \quad c = 0, \quad t = 0, \quad x > 0; \quad c = c(x, t), \quad t > 0, \quad x > 0$$

имеет обычный вид

$$c = c_0 \left(1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{T}} \right), \quad (10)$$

где

$$\operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{T}} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{x/2\sqrt{T}} e^{-y^2} dy, \quad y = \frac{x}{2\sqrt{T}}. \quad (11)$$

Разлагая e^{-y^2} в ряд и ограничиваясь первым членом, получим

$$c = c_0 \left(1 - \frac{x}{\sqrt{\pi T}} \right). \quad (12)$$

Уравнение (12) показывает распределение концов макромолекул по расстоянию во времени. Использовать его в таком виде трудно, необходимо ввести еще одно упрощение; для выбора среднего значения глубины проникновения макромолекул принимаем, что оно равно x при значении концентрации, равной $1/2 c_0$. Тогда

$$x = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \sqrt{T}. \quad (13)$$

Из уравнения (7) находим

$$T = K_D t^{1-\beta}. \quad (14)$$

Подставляя это значение T в уравнение (13), получаем

$$x = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \sqrt{K_D t^{1-\beta}}. \quad (15)$$

Так как для предельно вытянутой молекулы

$$x = nl \cos \alpha / 2, \quad (16)$$

то

$$n = \frac{\sqrt{\pi K_D t^{1-\beta}}}{2l \cdot \cos \alpha / 2}. \quad (17)$$

Подставляя значение n из (17) в (5), получим

$$F_{\text{ад}} = \frac{N^{2/3} \sqrt{\pi}}{4l \cdot \cos \alpha / 2} m \cdot v \left\{ \left[\frac{(2 + p_1) p_1}{M_1} \right]^{1/3} \sqrt{K_{D_1}} + \left[\frac{(2 + p_2) p_2}{M_2} \right]^{1/3} \sqrt{K_{D_2}} \right\} v \cdot t^{(1-\beta)/2}. \quad (18)$$

Уравнение дает возможность рассчитать адгезионную прочность (давление прилипания) в зависимости от скорости отрыва, времени контакта, молекулярного веса полимера и т. д. Но для этого необходимо оценить значение величин β и K_D .

Анализ полученного решения показывает, что β не может иметь значение равное или большее единицы. Можно принять, что β равно $1/2$. Труднее оценить величину K_D . Величина K_D отражает влияние природы адгезива и субстрата, формы макромолекул адгезива и их способности к диффузии в субстрате, а также влияние температуры. K_D по абсолютной величине, но не размерности — это значение коэффициента диффузии соответствующего полимера при $t = 1$ сек. и, таким образом, определяется величиной отрезка цепи молекулы, продиффундировавшего за промежуток времени, равный 1 сек. По существу в настоящей работе K_D — эмпирическая постоянная, обязательно отражающая все особенности диффундирующей молекулы в данной среде.

Уравнение (18) справедливо только для моментов времени, далеких

от времени достижения предельной прочности образовавшегося соединения.

Считая, что полимеры не содержат в своем составе никаких атомных групп, кроме CH_3 , CH_2 и CH , уравнение (18) можно упростить, подставив значения постоянных m , l , a .

$$F_{\text{ад}} = 5,55v \left\{ \left[\frac{(2+p_1)\rho_1}{M_1} \right]^{2/3} K_{D_1}^{1/2} \left[\frac{(2+p_2)\rho_2}{M_2} \right]^{2/3} K_{D_2}^{1/2} \right\} vt^{(1-\beta)/2}. \quad (19)$$

Для аутогезии

$$F_{\text{ay}} = 11,1 v \left\{ \left[\frac{(2+p)\rho}{M} \right]^{2/3} K_D^{1/2} \right\} v \cdot t^{(1-\beta)/2}. \quad (20)$$

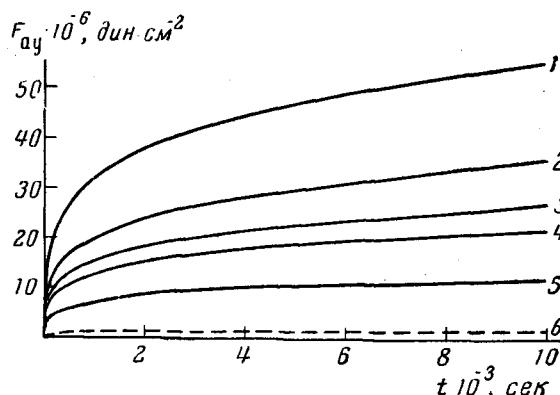


Рис. 1. Зависимость аутогезионной прочности от времени контакта для полизопренов различного молекулярного веса:

1 — $0,5 \cdot 10^6$; 2 — 10^6 ; 3 — $1,5 \cdot 10^6$;
4 — $2,0 \cdot 10^6$; 5 — $5,0 \cdot 10^6$; 6 —
полизобутилен $0,5 \cdot 10^6$

Ввиду отсутствия экспериментальных данных по диффузии веществ в полимерах оценить значения K_{D_1} и K_{D_2} для какой-либо реальной системы не представлялось возможным. Поэтому был проведен расчет только аутогезионной прочности по уравнению (20).

Анализ уравнения (20). 1. Время контакта. На рис. 1 приведены рассчитанные по уравнению (20) кривые кинетики аутогезии для полизопренов различного молекулярного веса. v принято равным 10^{13} сек. $^{-1}$, частоте деформационных колебаний CH_2 -групп, $v = 0,445 \text{ см/сек}$, $p = 0$ и $\rho = 1$, $\beta = 1/2$ и K_D по абсолютной величине принято равным коэффициенту диффузии изопренового звена: $2 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{сек}^{1/2}$ при 25° .

Коэффициент диффузии изопренового звена в полизопрене был рассчитан по уравнению, предложенному автором [4]

$$D = \frac{D_1}{n \cdot \sigma^\gamma} \left(\frac{2n - q}{2n - 2q} \right). \quad (21)$$

Здесь D_1 — коэффициент диффузии метана в полизопрене при соответствующей температуре, n — число атомов углерода и q — число двойных связей в молекуле, σ — относительная площадь поперечного сечения молекулы и γ — постоянная, равная для полизопрена единице.

Характер рассчитанных кривых одинаков с характером опытных кривых, полученных в работах Воюцкого с сотр. [2] и Форбса и Маклеода [6], хотя рассчитанные значения F_{ay} на порядок выше опытных [6].

2. Молекулярный вес полимера. На рис. 2 дана связь между F_{ay} и M полимера. С увеличением молекулярного веса адгезионная прочность за одинаковые промежутки времени контакта падает, что находится в согласии с данными Воюцкого [7], а также Форбса и Маклеода [6].

3. Скорость отрыва (рис. 3). Адгезионная прочность прямо пропорциональна скорости отрыва. Это, конечно, верно только в качестве первого приближения. Зависимость между рассматриваемыми величинами может и не быть линейной.

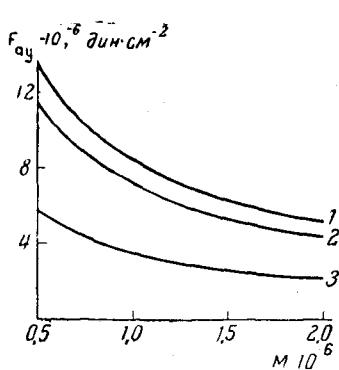


Рис. 2. Зависимость аутогезионной прочности от молекулярного веса полизопренов при различном времени контакта:
1 — 30 сек.; 2 — 16 сек.; 3 — 1 сек.

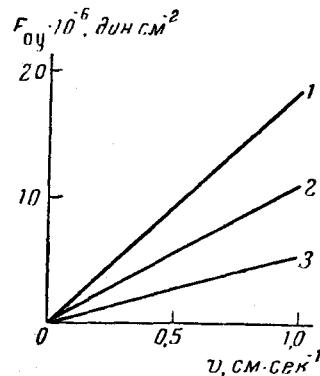
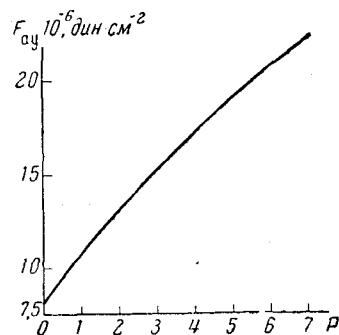


Рис. 3. Зависимость аутогезионной прочности от скорости отрыва для образца полимера молекулярного веса 10^6 при различных временах контакта:

1 — 30 сек.; 2 — 16 сек.; 3 — 1 сек.

4. Степень разветвления. Количество достаточно длинных разветвлений сказывается на адгезионной прочности. Зависимость F_{ay} от количества эффективных разветвлений показана на рис. 4.

Рис. 4. Зависимость аутогезионной прочности от эффективного числа разветвлений для образца с молекулярным весом 10^6 . Время контакта 30 сек.



5. Природа полимера. Коэффициенты диффузии молекул одинакового размера и формы в полизобутилене и полизопрене [8—10] различаются почти на два порядка. По уравнению (20) для полимеров одинакового молекулярного веса аутогезионная прочность зависит только от величины K_D . Если принять, что величина K_D по абсолютной величине равна коэффициенту диффузии изопренового и изобутиленового звеньев: $2 \cdot 10^{-7}$ и 10^{-10} см 2 сек $^{-1}$, соответственно (расчитаны по уравнению (21)), то аутогезионная прочность полизобутилена должна нарастать гораздо медленнее, чем для полизопрена. Для иллюстрации последнего вывода на рис. 1 приведена кривая (пунктирная) кинетики аутогезии полизобутилена молекулярного веса, равного $0,5 \cdot 10^6$.

6. Влияние температуры. Поскольку коэффициент диффузии является экспоненциальной функцией температуры, то и F_{ay} при фиксированном времени контакта экспоненциально увеличивается с ростом температуры.

7. Влияние степени полидисперсности. Для мо-

нодисперсного полимера количество концевых частей определяется его молекулярным весом и плотностью.

Среднечисловой молекулярный вес полимера определяется следующим образом: $\Sigma n_i M_i / \Sigma n_i$.

Отсюда следует, что чем больше низкомолекулярных фракций в образце полимера, тем больше концевых частей и тем большее адгезионная прочность при одном и том же времени контакта.

8. Влияние низкомолекулярного вещества. Имеется значительный экспериментальный материал [11—14], свидетельствующий об изменении коэффициента диффузии низкомолекулярных веществ в полимерах при изменении концентрации. Обычно с увеличением концентрации увеличивается и коэффициент диффузии. Поэтому можно предполагать, что с введением в полимер низкомолекулярного компонента величина K_D будет увеличиваться и увеличивать адгезионную прочность, хотя силы взаимодействия при этом будут падать и уменьшать адгезионную прочность.

Автор выражает глубокую благодарность С. С. Воюцкому и В. Л. Вакуле за ценные советы.

Выводы

1. В работе дана приближенная количественная трактовка диффузионной теории адгезии Воюцкого. Адгезионная прочность (давление прилипания) пропорциональна количеству концов макромолекул адгезива, продиффундировавших в субстрат, и глубине их проникновения. Для химически подобных полимеров коэффициент пропорциональности равен силе сопротивления, возникающей при движении единичной атомной группы среди ее подобных. Количество концов макромолекул на единицу площади определяется молекулярным весом и плотностью полимера, а глубина их проникновения химической природой полимеров, их физическим состоянием и временем контакта.

2. Установлено, что адгезионная прочность прямо пропорциональна числу эффективных разветвлений молекулы в степени $2/3$, обратно пропорциональна молекулярному весу полимера в той же степени, прямо пропорциональна скорости отрыва и изменяется во времени по кривой параболического типа.

Московский технологический
институт легкой промышленности

Поступила в редакцию
18 VII 1960

ЛИТЕРАТУРА

- Б. В. Дерягин, Н. А. Кротова, Адгезия, Изд. АН СССР, М.—Л., 1949.
- С. С. Воюцкий, Аутогезия и адгезия высокополимеров, Гостехиздат, М., 1960.
- Г. М. Паниченков, Теория вязкости жидкостей. Гостоптехиздат, М.—Л., 1947.
- Р. М. Васенин, Высокомолек. соед., 2, 857, 1960.
- J. S. Gaskell. The mathematics of Diffusion, Oxford, 1956.
- В. Г. Форбс, Л. А. Маклед, Сб. Химия и технология полимеров, 1959, № 4, 129.
- В. Л. Вакула, Хэ Юнь-цау, В. Е. Гуль и С. С. Воюцкий, Высокомолек. соед., 2, 636, 1960.
- S. Prager, F. A. Long, J. Amer. Chem. Soc., 73, 4072, 1951.
- S. Prager, E. Bagley, F. A. Long, J. Amer. Chem. Soc., 75, 1255, 1953.
- A. Aitken, R. M. Barrer, Trans. Faraday Soc., 51, 116, 1955.
- R. M. Васенин, Высокомолек. соед., 2, 851, 1960.
- R. J. Kokes, F. A. Long, J. L. Hoard, J. Amer. Chem. Soc., 75, 6142, 1953.
- R. J. Kokes, F. A. Long, J. L. Hoard, J. Chem. Phys., 20, 1232, 1711, 1952.
- G. S. Park, Trans. Faraday Soc., 47, 1007, 1951.

ADHESION PRESSURE IN THE DIFFUSION THEORY OF ADHESION

R. M. Vasenin

S u m m a r y

An approximate quantitative treatment of the Voyutskii diffusion theory of adhesion has been presented. The adhesive strength (adhesion pressure) is proportional to the quantity of the end groups of the adhesive macromolecules diffusing into the substrate and to the depth of their penetration. For chemically similar polymers the proportionality factor is equal to the resistance force arising in the motion of a singular group of atoms among those of the same species. The quantity of macromolecular end groups per unit surface area is determined by the molecular weight and density of the polymers and the depth of penetration by the chemical nature of the latter, their physical state and the time of contact. The adhesive strength has been found to be directly proportional to the $2/3$ degree of the number of effective branches of the molecule, inversely proportional to the $2/3$ degree of the molecular weight of the polymer and directly proportional to the pulling-off rate. It changes with time according to a parabolic law