

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XI

СОЕДИНЕНИЯ

№ 2

1969

УДК 678.01:53

## ВЛИЯНИЕ СОВМЕСТИМОСТИ ПОЛИМЕРОВ НА ДИФФУЗИЮ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ АДГЕЗИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

*A. Н. Каменский, Н. М. Фодиман, С. С. Волоцкий*

Процессы само- и взаимодиффузии полимеров изучены сравнительно мало; значительно больше исследована диффузия низкомолекулярных веществ в полимеры [1, 2]. В предыдущей работе [3] методом электронной микроскопии было показано, что в зоне контакта двух полимеров при определенных условиях может происходить либо взаимная диффузия, приводящая к образованию между двумя образцами переходного слоя с постепенно меняющейся концентрацией каждого полимера, либо односторонняя диффузия одного полимера в другой, в результате чего в последнем образуется переходный слой с повышенной плотностью упаковки полимерных цепей.

Так как диффузию в зоне контакта двух полимеров можно рассматривать как начало процесса растворения полимеров, естественно, что совместимость полимеров должна иметь большое значение. Настоящая работа посвящена исследованию влияния совместимости полимеров на диффузию в зоне контакта.

### Экспериментальная часть

Для изучения диффузии использовали метод электронно-микроскопического исследования зоны контакта двух полимеров с применением ультратонких срезов дублированных пленок полимеров, аналогичный методу, примененному в работах [3, 4]. Объектами исследования служили следующие полимеры: полихлоропрен (типа WRT) нефракционированный (ПХП-1); фракция полихлоропрена с молекулярным весом  $4,8 \cdot 10^5$  (ПХП-2); сополимер СКН-18 нефракционированный (СКН-18-1) и фракции этого сополимера с различными молекулярными весами: СКН-18-2 ( $M = 0,62 \cdot 10^5$ ); СКН-18-3 ( $M = 6,9 \cdot 10^5$ ); фракции полистирола с различными молекулярными весами — ПС-1 ( $M_n = 10,2 \cdot 10^4$ ) и ПС-2 ( $M_n = 4,9 \cdot 10^6$ ), полиметилметакрилат (ПММА). Исследовали следующие системы: система I — СКН-18-1 — ПХП-1, система II — СКН-18-2 — ПХП-2; система III — СКН-18-3 — ПХП-2; система IV — ПС-1 — ПС-2; система V — ПС-2 — ПММА. Полимеры очищали переохлаждением из растворов с концентрацией полимера 1,5%. Образцы для исследования представляли собой пленки толщиной 0,5 мм, полученные из раствора и тщательно высушенные до постоянного веса. Пленки различных полимеров приводили в контакт при различных температурах; время контакта изменяли от 20 мин. до 40 час. Ультратонкие срезы получали при помощи ультрамикротома LKB-3314. Срезы полимеров, находящихся при комнатной температуре в застеклованном состоянии (система V), получали обычным способом, в остальных случаях применяли методику получения ультратонких срезов с замораживанием образца жидким азотом, описанную в литературе [5]. Толщина срезов во всех случаях не превышала 1000 Å. Срезы исследовали в электронном микроскопе типа Tesla BS-242 при напряжении 60 кв. Для точного определения глубины диффузии использовали микрофотометр типа МФ-2.

Совместимость полимеров оценивали по отсутствию расслоения 5%-ных растворов смесей полимеров в общем растворителе. Из всех пар полимеров расслаивание на две фазы наблюдали только для смеси ПС-2 — ПММА. Однако пленки, полученные из растворов смеси СКН-18 — ПХП в хлороформе, были мутные, что свидетельствовало о расслаивании этих полимеров при более высокой концентрации, т. е. об их термодинамической несовместимости. Несмотря на то, что до сих пор нет надежного способа

количественно оценить экспериментальным путем степень совместимости полимеров, на основании этих результатов можно предполагать, что полимеры СКН-18 — ПХП более совместимы, чем система V.

Для того, чтобы исследовать диффузию совместимых полимеров, исследовали систему IV, которую можно считать термодинамически совместимой. Кроме этого, вследствие различия молекулярных весов макромолекулы полимеров в этих системах будут обладать различной подвижностью. Поэтому в зоне контакта должна происходить преимущественно односторонняя диффузия низкомолекулярной фракции в высокомолекулярную, что должно приводить к образованию плотного слоя в зоне контакта, а на микрофотографиях срезов — к появлению темной полосы.

### Результаты и их обсуждение

На рис. 1, а (см. вклейку к стр. 393) приведена электронная микрофотография ультратонкого среза системы I, где видна граница раздела между двумя полимерами (время контакта  $\tau = 60$  мин.,  $100^\circ$ ). На микрофотографии видно, что один полимер выглядит темнее, чем другой; ПХП несколько больше рассеивает электроны, чем СКН-18, очевидно, вследствие наличия в его молекулах атомов хлора; видна также темная полоса, наличие которой свидетельствует о существовании на границе полимеров плотного слоя, ранее наблюдавшегося нами в системах ПММА — ПВХ и ПС — СКС-85 [4]. Как и в работах [3, 4], в данном случае мы объясняем образование плотного слоя различием в скорости диффузии обоих полимеров, вследствие чего увеличивается плотность упаковки макромолекул в том полимере, в который идет диффузия. Определить направление диффузии на рис. 1, а довольно трудно, так как темная полоса размыта с обеих сторон, причем величина размывания ( $\sim 500$  Å) больше наименьшего разрешаемого расстояния, достижимого на данных срезах ( $\sim 80$  Å). Поэтому можно утверждать, что размывание границы обусловлено диффузией, а не рассеиванием электронов. Однако направление диффузии, которая привела к образованию плотного слоя, все же можно определить, если установить положение плотного слоя относительно исходной межфазной границы. Положение последней можно найти по наличию загрязнений, расположенных на межфазной границе, диффузией которых можно пренебречь. На рис. 1, а видно, что загрязнение находится у одного края темной полосы, обращенного к СКН-18, поэтому можно утверждать, что скорость диффузии СКН-18 значительно больше, чем ПХП, который также диффундирует, но значительно медленнее.

Для того чтобы исследовать зависимость скорости диффузии от молекулярного веса, исследовали системы II (рис. 1, б, в) и III (рис. 1, г). На рис. 1, б приведена электронная микрофотография зоны контакта двух полимеров системы II (20 мин.,  $100^\circ$ ). Отчетливо видна темная полоса, один край которой, обращенный к СКН-18, более резкий, что позволяет определить направление диффузии. Ширина темной полосы, т. е. глубина диффузии, составляет величину порядка 1000 Å. С увеличением времени контакта до 60 мин. (при  $100^\circ$ ) глубина диффузии растет до величины 1800 Å. (рис. 1, в). Это подтверждает, что плотный слой образуется за счет диффузии. Однако при дальнейшем увеличении времени контакта глубина диффузии не изменяется.

Это можно объяснить либо структурированием каучуков при нагреве, либо тем, что глубина диффузии достигла равновесного значения. Специальными опытами путем исследования растворимости каучуков после прогрева заметного структурирования полимеров не было установлено, поэтому остается предположить, что глубина диффузии 1800 Å является для системы в данных условиях равновесной величиной. При исследовании системы III мы ожидали получить меньшую скорость диффузии каучука СКН-18 в ПХП. Однако в данном случае наблюдалось обращение направления диффузии: ПХП-2 диффундировал в СКН-18-3 (рис. 1, г, 60 мин.,  $140^\circ$ ), причем равновесная глубина диффузии составляла 1700 Å.

На рис. 1, д приведена электронная микрофотография зоны контакта

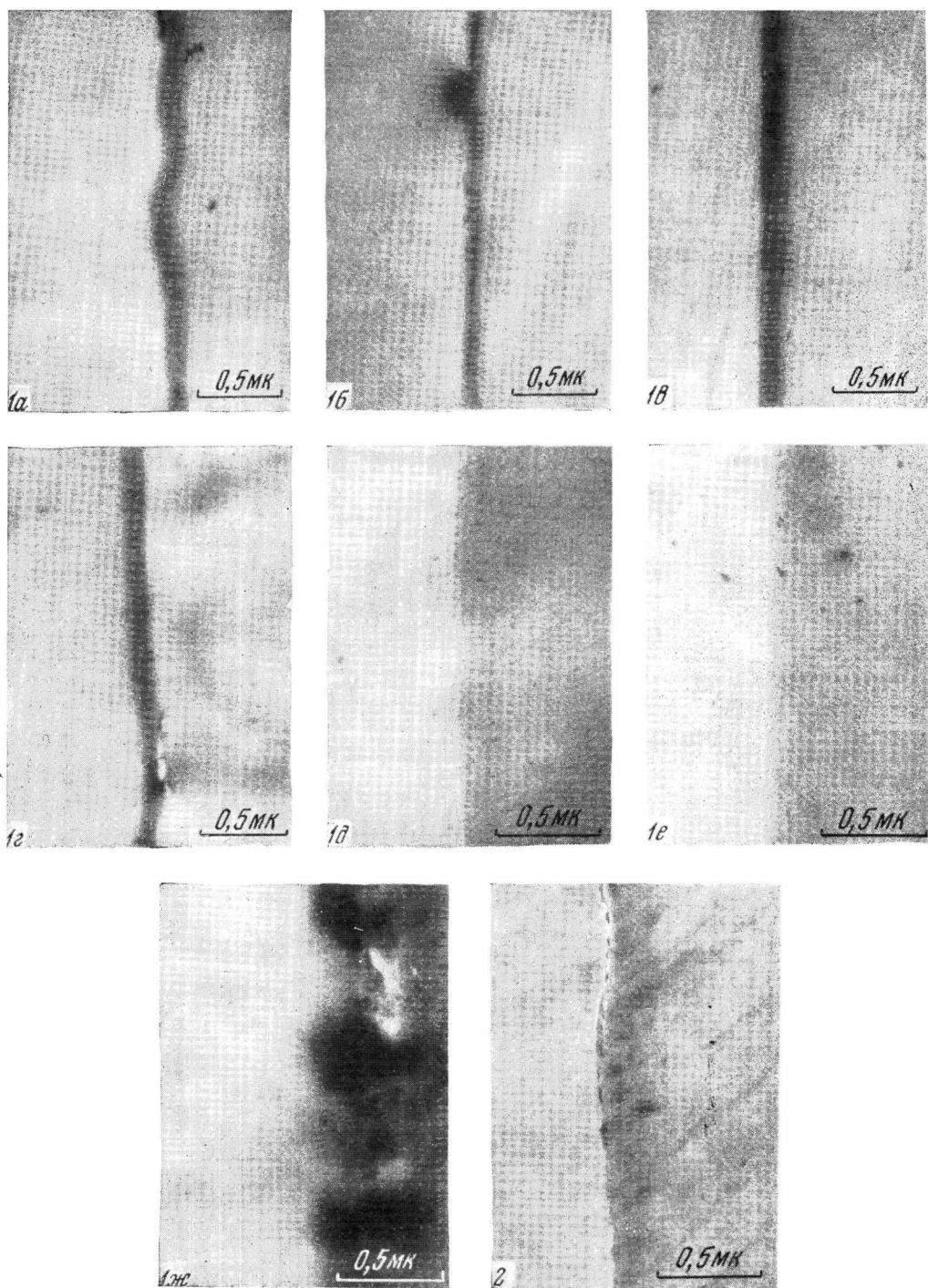


Рис. 1. Электронные микрофотографии ультратонких срезов двухслойных образцов термодинамически несовместимых полимеров. Пояснения см. в тексте

Рис. 2. Электронная микрофотография ультратонких срезов двухслойных образцов термодинамически совместимых полимеров

между полимерами в системе V (2 часа, 140°). Видно, что коэффициенты рассеяния электронов для ПС-2 и ПММА отличаются довольно значительно: ПС рассеивает электроны больше, чем ПММА, вследствие чего межфазная граница между ними достаточно контрастна; видно также, что граница между полимерами размыта, причем зона размывания составляет не более 200 Å. Эта величина больше, чем наименьшее разрешаемое расстояние на срезах данной толщины (80 Å), поэтому можно утверждать, что размывание границы происходит за счет взаимной диффузии полимеров. При увеличении времени контакта до 10 час. (140°) глубина диффузии увеличивается до 300 Å (рис. 1, e) и при дальнейшем увеличении времени контакта (до 40 час.) не изменяется. Поэтому можно предположить, что глубина диффузии в 300 Å является равновесной величиной. Для того чтобы убедиться, что это действительно так, мы применили способ формирования границы контакта между полимерами в системе V с помощью общего для обоих полимеров растворителя следующим образом: на пленку ПС наносили тонкий слой 3%-ного раствора ПММА в толуоле и высушивали до полного испарения растворителя. С полученного таким образом образца изготавливали ультратонкие срезы. На рис. 1, ж приведена электронная микрофотография зоны контакта в системе V, полученной этим способом, из которой видно, что глубина диффузии достигает 1000 Å. Однако, если образцы, дублированные с растворителем, прогреть в течение 3 час. при 140° перед получением срезов, глубина диффузии уменьшается до 300 Å, т. е. до глубины диффузии, полученной без применения растворителя (рис. 1, e). Таким образом, можно утверждать, что глубина диффузии 300 Å является для данной системы действительно равновесной.

Исследования диффузии совместимых полимеров (система IV) показали, что при малом времени контакта (5 мин.) межфазная граница не видна, так как полимеры не отличаются коэффициентами рассеивания электронов. Однако с увеличением времени контакта до 30 мин. (рис. 2) наблюдается образование темной полосы, что свидетельствует о диффузии. Один край темной полосы несколько резче, что позволяет определить положение межфазной границы и направление диффузии. Очевидно, скорость диффузии макромолекул низкомолекулярной фракции больше, чем высокомолекулярной. Глубина диффузии достигает 2000 Å. При дальнейшем увеличении времени контакта темная полоса практически исчезает.

Основной результат данной работы заключается в том, что термодинамически несовместимые полимеры способны к взаимной диффузии, в результате чего между ними образуется переходной слой определенной толщины. Следует также отметить, что исследованные нами в работах [3, 4] пары полимеров также являются несовместимыми. Толщина переходного слоя в равновесном состоянии зависит от природы полимеров, а также от наличия растворителя, совместимого с обоими полимерами, и может являться, по-видимому, количественной мерой технологической совместимости полимеров. Это явление представляет, по существу, локальную диффузию, возможность которой предсказывалась ранее [6]. Конечно, локальная диффузия, или совместимость отдельных сегментов макромолекул, может иметь место только тогда, когда определенные участки цепей обоих полимеров частично или полностью совместимы, что для обычных полимеров практически всегда соблюдается, так как они синтезированы, как правило, из мономеров, совместимых между собой, а также при условии, что полимеры не способны кристаллизоваться.

Локальную диффузию в зоне контакта двух несовместимых полимеров можно рассматривать как процесс формирования границы раздела, или, точнее, граничного слоя между ними. Существование в системе границы раздела, обладающей определенным поверхностным напряжением, термодинамически невыгодно, поэтому обе фазы будут стремиться растворить-

ся с образованием гомогенной системы. Однако этот процесс возможен только тогда, когда при этом будет уменьшаться свободная энергия ( $F$ ) системы:

$$F - U - TS.$$

Растворение может идти за счет как энергетического, так и энтропийного фактора, но роль последнего при смешении высокополимеров значительно меньше, чем при смешении низкомолекулярных соединений [7]. Расчеты показывают [8, 9], что два полимера должны иметь очень незначительную разницу в плотностях удельной энергии когезии для того, чтобы за счет энтропийного фактора могло произойти растворение одного полимера в другом. Практически это соблюдается для весьма небольшого числа полимеров. Существование в полимерах надмолекулярных структур должно способствовать еще меньшей совместимости различных полимеров.

Исходя из этого, можно утверждать, что при контакте двух различных по полярности полимеров полного растворения компонентов никогда не будет, но может идти процесс смешения отдельных сегментов или локальная диффузия. Этот процесс будет идти до тех пор, пока уменьшение свободной энергии (за счет небольшого возрастания энтропии системы) не станет равным увеличению свободной энергии за счет увеличения внутренней энергии системы. Это зависит главным образом от природы компонентов и определяет равновесную толщину переходного слоя или глубину локальной диффузии. Коэффициент диффузии в такой системе должен сильно зависеть от концентрации: он будет максимальным в начале процесса диффузии и будет постепенно уменьшаться до нуля. Если сравнить равновесную глубину диффузии в системах II и V с длиной макромолекулы в вытянутом состоянии (по нашим расчетам, для СКН-18-2  $\sim 5000 \text{ \AA}$ , а для ПС-1  $\sim 1900 \text{ \AA}$ ), то окажется, что диффундирует не вся макромолекула, а только ее часть. Конечно, такой вывод справедлив только в том случае, если продиффундировавшая часть макромолекулы ориентирована перпендикулярно межфазной границе. Однако известно, что макромолекулы ориентируются в направлении диффузии [10].

Введение в зону контакта растворителя увеличивает глубину локальной диффузии, так как уменьшается число контактов макромолекул разнородных полимеров между собой за счет контактов макромолекул с молекулами растворителя. Это ослабляет межмолекулярное взаимодействие и улучшает совместимость полимеров. Можно предположить, что после расслаивания смеси двух несовместимых полимеров в растворе, несмотря на то, что образовались две фазы с видимой межфазной границей, поверхности раздела фактически нет, а существует переходный слой. Об этом свидетельствуют косвенные данные, полученные измерением межфазного поверхностного натяжения на границе, образовавшейся после расслаивания смеси растворов полистирола и полизобутилена [11]. Как показано в этой работе, межфазное поверхностное натяжение на границе растворов полимеров оказалось чрезвычайно малым. С ростом концентрации раствора толщина переходного слоя будет, по-видимому, уменьшаться до тех пор, пока в результате увеличения вязкости системы подвижность макромолекул не уменьшится настолько, что дальнейшего разделения фаз происходит практически не будет даже при полном испарении растворителя. Этот момент можно видеть на рис. 1, ж для системы V, дублированной с растворителем. Состояние это неравновесное, и при повышении температуры, когда подвижность макромолекул увеличивается, будет происходить дальнейшее разделение фаз, и толщина переходного слоя уменьшается до равновесного значения (рис. 1, е).

Переходный слой должен существовать также на поверхности раздела фаз в смеси двух несовместимых полимеров. При этом в данном случае действие переходного слоя, резко снижающего межфазное поверхностное натяжение на границе двух полимеров, можно сравнить в некоторой сте-

лени с действием поверхностно-активных веществ. Смеси полимеров, имеющие такой переходный слой, должны обладать довольно низкой свободной энергией, и они занимают, по-видимому, промежуточное положение между истинным раствором двух полимеров и дисперсной системой с большой внутренней энергией. Совершенно очевидно, что локальная диффузия должна приводить к увеличению адгезионной прочности между двумя полимерами, приведенными в контакт. По существу, почти все данные по адгезии полимер — полимер относятся к несовместимым системам [12].

В отличие от несовместимых систем в исследованной нами термодинамически совместимой системе (система IV) скорость диффузии выше, а глубина диффузии значительно больше. Кроме этого, мы не обнаружили прекращения диффузии со временем. Далее, если сопоставить глубину диффузии в системе IV (рис. 2) с длиной диффундирующих макромолекул в вытянутом состоянии, то оказывается, что глубина диффузии значительно больше. Аналогичные выводы можно сделать также из результатов исследования диффузии полимеров методом меченых атомов [13—15]. Поэтому можно предполагать, что диффузия в зоне контакта двух термодинамически совместимых полимеров обусловлена перемещением не отдельных сегментов, а макромолекул в целом, т. е. мы наблюдаем начало процесса растворения полимеров. Конечно и в этом случае перемещение диффундирующей молекулы происходит путем «перескакивания» ее сегментов из одной «дырки» субстрата в другую.

Исходя из экспериментальных данных и развивающихся представлений о локальной диффузии можно объяснить почему, несмотря на термодинамическую несовместимость большинства полимеров, имеются работы, в которых показано, что смеси полимеров нередко являются однородными системами, имеющими одну температуру стеклования, находящуюся между температурами стеклования чистых компонентов смеси [16, 17]. На основании этих данных авторы делают вывод о полной или частичной совместимости компонентов. По нашему мнению, такой вывод не всегда может быть правильным. Во-первых, возникает вопрос о чувствительности каждого метода оценки фазовой гомогенности системы. Другими словами, неизвестно какой минимальный размер частиц одного полимера, диспергированного в среде другого, может быть обнаружен как отдельная фаза. Во-вторых, частичную или полную растворимость одного полимера в другом в данном случае можно объяснить исходя из существования между двумя полимерами переходного слоя определенной толщины.

Можно сделать следующий элементарный расчет. Предположим, что мы имеем смесь одного полимера в другом, с диаметром частиц порядка 1 мк. Тогда величина межфазной поверхности  $S_{уд}$ , рассчитанная по известной формуле

$$S_{уд} = \frac{6}{\rho D},$$

где  $\rho$  — плотность фазы ( $1 \text{ г}/\text{см}^3$ ), а  $D$  — диаметр частиц, равный  $6 \cdot 10^4 \text{ см}^2/\text{г}$ . Допустим далее, что между двумя полимерами существует переходный слой толщиной 1000 Å. Тогда объем переходного слоя в смеси двух полимеров ( $1\text{г} + 1\text{г}$ ) будет равен  $0,6 \text{ см}^3$ , а его вес  $0,6 \text{ г}$ . На долю каждого полимера приходится половина этой величины, т. е. 30% каждого полимера будут растворены друг в друге. А если получить смесь с размером частиц всего лишь вдвое большим, чем толщина переходного слоя (в данном случае,  $0,2 \text{ мк}$ ), то вся смесь будет состоять из переходных слоев, и можно сделать вывод о полной растворимости одного полимера в другом. Поэтому оценивать совместимость полимеров по свойствам их смеси нельзя без исследования структуры смеси и, в частности, без определения размера частиц дисперсной системы. В данном случае правильнее говорить об однородности смеси, но не о растворимости полимеров.

## Выводы

1. Электронно-микроскопическим методом исследована диффузия полимеров при образовании адгезионных соединений совместимых и несовместимых полимеров.

2. Показано, что в случае совместимых полимеров диффузия проходит до полного растворения компонентов. В случае несовместимых полимеров диффузия идет только до определенной глубины, в результате чего между полимерами не сохраняется межфазной границы, а образуется переходный слой, равновесная толщина которого зависит от природы полимеров.

Московский институт  
тонкой химической технологии  
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
12 II 1968

## ЛИТЕРАТУРА

1. С. С. В о ю ц к и й, В. Л. В а к у л а, Успехи химии, **33**, 205, 1964.
2. G. J. van Amerongen, Rubber Chem. and Technol., **37**, 1065, 1964.
3. А. Н. К а м е н с к и й, Н. М. Ф од и м а н, С. С. В о ю ц к и й, Докл. АН ССР, **159**, 1364, 1964; Высокомолек. соед., **7**, 696, 1965.
4. С. С. В о ю ц к и й, А. Н. К а м е н с к и й, Н. М. Ф од и м а н, Механика полимеров, **1966**, 446.
5. W. M. H e s s, Rubber Chem. and Technol., **35**, 228, 1962.
6. С. С. В о ю ц к и й, В. Л. В а к у л а, Успехи химии, **28**, 701, 1959.
7. Г. В. С т р у м и н с к и й, Г. Л. С л о н и м с к и й, Ж. физ. химии, **30**, 1941, 1956.
8. R. L. S c o t t, J. Polymer Sci., **9**, 423, 1952.
9. А. Г. Ш в а р ц, Коллоидн. ж., **18**, 755, 1956.
10. A. A i t k e n, R. M. V a g g e r, Trans. Faraday Soc., **51**, 116, 1955.
11. В. Н. К у л е з н е в, Л. С. К р о х и н а, Б. А. Д о г а д к и н, Коллоидн. ж., **29**, 170, 1967.
12. С. С. В о ю ц к и й, Аутогезия и адгезия высокополимеров, Ростехиздат, М., 1960.
13. F. B u e s c h e, W. C a s h i n, P. D e b y e, J. Chem. Phys., **20**, 1958, 1952.
14. С. Е. Б р е с л е р, Г. М. З а х а р о в, С. В. К и р и л л о в, Высокомолек. соед., **3**, 1072, 1961.
15. J. D. S k e w i s, Rubber Chem. and Technol., **39**, 217, 1966.
16. L. B o h n, Kolloid-Z. und Z. fur Polymere, **213**, 55, 1966.
17. Н. Я. Б у б е н, В. И. Г о л ь д а н с к и й, Л. Ю. З л а т к е в и ч, В. Г. Н и к о л ь с к и й, В. Г. Р а е в с к и й, Высокомолек. соед., **A9**, 2275, 1967.

---

## EFFECT OF COMPATIBILITY OF POLYMERS ON DIFFUSION IN COURSE OF FORMATION OF ADHESION JOINT

*A. N. Kamenskii, N. M. Fodiman, S. S. Voyutskii*

### Summary

By means of electron microscopy mutual diffusion of polymers at adhesion joint formation has been studied. The studied pairs of polymers are polychloroprene — copolymer SKN-18, polymethylmethacrylate — polystyrene, polystyrene — polystyrene. In incompatible systems local diffusion, proceeding to certain extent, depending on the nature of the polymers, occurs. In compatible systems diffusion proceeds to complete dissolving. Thermodynamics of local diffusion is considered.