

УДК 541.64:539.107

## О МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКОЙ ТРАКТОВКЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ АДГЕЗИОННОЙ ПРОЧНОСТИ

*Плиско Л. Ф., Острейко К. К., Лаврентьев В. В.,  
Вакула Б. Л., Вуюцкий С. С.*

На основании молекулярно-кинетической трактовки процесса разрушения адгезионного соединения получено уравнение, описывающее экспериментально установленную зависимость адгезионной прочности от температуры. Установлена количественная связь адгезионной прочности с величиной взаимодействия полизобутилена со стеклом. Показано, что в условиях достижения равновесия на межфазной границе при формировании контакта эластомер — стекло и разрушении по этой границе, адгезионная прочность связана с температурой линейно.

Явления адгезии, массопереноса, внутреннего и внешнего трения имеют много общих черт, определяемых их единой молекулярно-кинетической природой. Не удивительно, что молекулярно-кинетический подход, заложенный работами Френкеля [1] и Эйринга [2], в последнее время получил широкое применение для описания указанных явлений. Применительно к явлениям внешнего трения эластомеров молекулярно-кинетический механизм разрабатывался в работах Шалламаха [3] и Бартенева с сотр. [4, 5].

В работе [6] аналогичный подход, основанный на теории абсолютных скоростей реакций Эйринга, был применен непосредственно к описанию адгезии.

К сожалению, идеи, заложенные в этой работе, не получили в то время развития, и работа, по-видимому, осталась незамеченной для большинства специалистов, занимающихся адгезией полимеров.

В течение последующих лет молекулярно-кинетические представления применительно к адгезии практически не развивались, хотя эпизодически появлялись работы [7—9], в которых авторы пытались с молекулярно-кинетических позиций трактовать некоторые экспериментальные результаты.

Следует отметить, что Хэтфилд и Ратман пытались решить задачу определения адгезионной прочности в условиях равновесного разрушения. Полученные ими результаты, относящиеся к гипотетическому случаю равновесного разрушения, не приложимы к большинству реальных процессов испытания адгезионных соединений.

В данной работе сделана попытка молекулярно-кинетического описания реального процесса разрушения адгезионного соединения с учетом конечной скорости приложения нагрузки.

Предметом экспериментального и теоретического исследования явилось простейшее адгезионное соединение эластомер — стекло.

Пленки полизобутилена (оптанол-В-150), отлитые из 5%-ного раствора в бензине, толщиной 200 мкм, наклеивали на металлический держатель и помещали под нагрузку при комнатной температуре до высыхания клея. Субстратом служила полированная поверхность оптической призмы сконструированной нами установки для одновременного определения площади макроскопического контакта и

адгезионной прочности при отрыве. Поверхность субстрата – предельно гладкая, с высотой микронеровностей, не превышающих 100 Å, о чем свидетельствует электронно-микроскопическое исследование поверхности. Контроль характера разрушения осуществляли оптической системой установки и во всей серии опытов он был чисто адгезионным.

Эксперимент проводили следующим образом. В термокамеру при температуре 140°, которая на 10° превышает температуру текучести адгезива, определенную по термомеханическим кривым, опускали держатель с наклеенной на него пленкой адгезива, прижимали его к поверхности субстрата давлением 6 кГ/см<sup>2</sup>, выдерживали в контакте 10 мин., затем температуру в камере снижали. Отрыв образца производили при различных температурах в интервале 20–140°.

Условия формирования контакта, как установлено при изучении кинетики адгезионной прочности [10], практически обеспечивают установление равновесия на межфазной границе и достижение максимального числа молекулярных связей при данной температуре.

Результаты эксперимента, представленные на рисунке, свидетельствуют о том, что при достижении равновесных условий при формировании адгезионного соединения прочность его уменьшается линейно с повышением температуры. Линейный характер зависимости адгезионной прочности от температуры наблюдался и другими авторами при исследовании адгезии полиэтилена, полистирола и поливинилацетата к стали [11, 12].

Известно большое число работ, в которых описаны экстремальные зависимости адгезионной прочности от температуры. Дать единное объяснение такого рода зависимостей в настоящее время не представляется возможным. В некоторых случаях [13, 14] появление максимума можно связать с отсутствием равновесия на межфазной границе при формировании адгезионного соединения.

При приведении в контакт эластомерного адгезива с поверхностью твердого тела происходит формирование адгезионного контакта. В основе этого процесса лежит механизм элементарных актов образования и разрушения связей, с течением времени приводящих к установлению динамического равновесия

на межфазной границе. Если  $n_1$  – среднее число сегментов, имеющих в данный момент времени связь с поверхностью, а  $n_2$  – число сегментов, не имеющих связи, но способных в результате тепловых флуктуаций образовать эту связь, то в условиях динамического равновесия их отношение – величина постоянная.

Величина отношения  $n_1/n_2$ , соответствующего равновесию, зависит от сегментальной подвижности молекул адгезива при температуре контакта и от свойств поверхности субстрата.

При приложении внешней силы, перпендикулярно межфазной границе раздела, происходит смещение равновесия в сторону уменьшения отношения  $n_1/n_2$ . Одновременно происходит возрастание усилия  $f$ , приходящегося на каждую связь.

Установление равновесного отношения  $n_1/n_2$ , соответствующего данному значению  $f$ , возможно до тех пор, пока усилие на связи не достигнет некоторого предельного значения  $f_{\text{up}}$ , при превышении которого равновесие уже не может быть достигнуто и происходит разрушение адгезионного соединения.

Если в данный момент времени существует  $n_1$  связей на единице поверхности контакта и к каждой связи приложено усилие  $f$ , то на единице поверхности контакта будет развиваться напряжение

$$\sigma = n_1 \cdot f \quad (1)$$

В рассматриваемом нами процессе разрушения прилагается усилие, величина которого растет со временем. При этом происходит увеличение среднего усилия, приходящегося на связь  $f$  и уменьшение числа  $n_1$ . Предельному значению  $f_{\text{пп}}$  соответствует максимальное значение напряжения  $\sigma$ , которое характеризует адгезионную прочность.

Условие максимума, соответствующее моменту разрушения адгезионного соединения, может быть представлено в виде

$$\frac{d\sigma}{dt} = n_1 \frac{df}{dt} + f \frac{dn_1}{dt} = 0 \quad (2)$$

Кинетику роста числа разрушенных связей можно описать дифференциальным уравнением

$$\frac{dn_1}{dt} = -n_1 v_1 + n_2 v_2, \quad (3)$$

где  $v_1$  — частота разрушения и  $v_2$  — частота образований связей. Причем

$$N = n_1 + n_2, \quad (3')$$

где  $N$  — максимально возможное число связей.

Подставляя выражение (3) в уравнение (2), получим

$$n_1 \frac{df}{dt} + f [n_2 v_2 - n_1 v_1] = 0 \quad (4)$$

Обозначим  $(df/dt)/f = v^*$ . Величина  $v^*$  характеризует скорость изменения усилия, приходящегося на связь при заданном законе изменения внешней силы.

Приложенное напряжение  $\sigma$  снижает энергетический барьер, увеличивая частоту разрушения связей, которая может быть выражена соотношением

$$v_1 = v_0 e^{-\frac{U_1 - \gamma \sigma}{kT}}, \quad (5)$$

где  $U_1$  — энергия активации разрушения связей,  $v_0$  — постоянная;  $\gamma$  — постоянная, характеризующая величину кинетического сегмента;  $k$  — постоянная Больцмана.

Частота образования связей в первом приближении не зависит от внешних сил и равна

$$v_2 = v_0 e^{-(U_2/kT)}, \quad (6)$$

где  $U_2$  — энергия активации образования связей, определяемая потерями энергии, связанными с изменением конформации макромолекул адгезива при переходе в связанное состояние.

При разрыве связей к конформационным потерям добавляется собственно энергия связи. Считая, что конформационные потери  $U_2$  при образовании и разрушении одни и те же, энергия связи  $U_{\text{св}}$  может быть выражена разностью энергии  $U_1$  и  $U_2$

$$U_{\text{св}} = U_1 - U_2 \quad (7)$$

Подставляя выражения (5) и (6) в уравнение (4) и проведя дополнительные преобразования, получим

$$\sigma = \frac{1}{\gamma} \left[ U_{\text{св}} + kT \ln \left( \frac{n_2}{n_1} + \frac{v^*}{v_2} \right) \right] \quad (8)$$

При реальных скоростях приложения внешней силы в случае исследования эластомеров отношение  $v^*/v_2$  много меньше единицы, поэтому в выражении (8) его можно не учитывать.

Анализ выражения (8) показывает, что в отсутствие взаимодействия адгезива с субстратом, при  $U_{\text{св}}=0$  второе слагаемое уравнения также ока-

зывается равным нулю, так как в этом случае  $v^*/v_2=0$ , а число контактов  $n_1$  равно половине максимального возможного числа контактов, т. е.  $n_2/n_1=1$ , как следует из уравнения (3). При наличии взаимодействия  $n_2/n_1 < 1$ , и выражение (8) может быть переписано для исследуемого случая разрушения в виде

$$\sigma = \frac{1}{\gamma} \left[ U_{cb} - kT \ln \frac{n_1}{n_2} \right], \quad (9)$$

где величина, стоящая под знаком логарифма больше единицы.

Полученное на основе молекулярно-кинетической трактовки процесса разрушения адгезионного соединения эластомер — стекло выражение (9) устанавливает линейную связь адгезионной прочности с температурой. Это наблюдается, если стоящая под знаком логарифма величина слабо зависит от температуры, что соответствует результатам эксперимента. Число связей в момент разрушения можно характеризовать долей от максимально возможного числа связей, т. е. отношением  $n_1/N$ . Экспериментально определенная величина этого отношения для разрушения адгезионного соединения полизобутилен — стекло равна 0,7, что свидетельствует об одновременном разрушении большого числа слабых связей. Чем меньше отношение  $n_1/N$  при одном значении  $\sigma$ , тем сильнее связь.

Экстраполяция прямой до нулевого значения адгезионной прочности дает значение температуры  $T_0$ , которое можно рассматривать как эффективную температуру плавления адгезива в поле адсорбционных сил твердого тела. Значение  $T_0$  для полизобутилена в контакте со стеклом, равное  $160^\circ$ , превышает температуру плавления адгезива ( $130^\circ$ ), полученную для свободных пленок. Отличие структуры и свойств граничных слоев по сравнению со структурой и свойствами объема полимера в настоящее время доказано экспериментально [15—17].

Экстраполяция зависимости  $\sigma(T)$  (рисунок) к нулевой температуре дает возможность оценить порядок величины энергии связи. Если воспользоваться величиной кинетического сегмента  $\gamma=10^{-21} \text{ см}^3$  [18], то энергия связи окажется равной 0,8 ккал/моль, что подтверждает дисперсионный характер взаимодействия полизобутилена со стеклом.

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

Поступила в редакцию  
30 III 1972

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Я. И. Фрейнель, Кинетическая теория жидкостей, Изд-во АН СССР, 1945.
2. С. Глесстон, К. Лейблер, Г. Эйриинг, Теория абсолютных скоростей реакций, Изд-во иностр. лит., 1948.
3. А. Schallamach, Wear, 6, 387, 1963.
4. Г. М. Бартенев, Докл. АН СССР, 96, 1161, 1954.
5. В. В. Лаврентьев, Диссертация, 1969.
6. M. R. Hatfield, G. B. Rathman, J. Phys. Chem., 60, 957, 1956.
7. Н. Брайт, Химия и технология полимеров, 1963, № 7, 139.
8. В. В. Лаврентьев, К. К. Острайко, М. М. Горшков, Сб. Клей и соединения на их основе, т. 1, МДНТП, 1970, стр. 49.
9. К. Капамаги, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 192, 51, 1963.
10. Л. Ф. Плиско, В. Л. Вакула, В. В. Лаврентьев, С. С. Вуюцкий, Труды МИТХТ им. М. В. Ломоносова, т. 2, вып. 1, 1972, стр. 87.
11. G. Kraus, I. E. Menz, J. Polymer Sci., 6, 625, 1951.
12. S. W. Lasoski, G. Kraus, J. Polymer Sci., 18, 359, 1955.
13. J. R. Huntsberger, J. Polymer Sci., A1, 2241, 1963.
14. Ю. М. Малинский, В. В. Прокопенко, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 4, 299, 1962.
15. М. М. Горшков, Сб. Структура и функция биологических мембран, Изд. 2-го МОЛГМИ, 1971, стр. 256.
16. Ю. С. Липатов, Р. П. Хорошко, Высокомолек. соед., 4, 37, 1962.
17. H. Schonhorn, F. Ryan, Interaction of Liquids at Solid Substrates, Advances Chem. Ser. 87, Washington, 1968, p. 140.
18. Г. М. Бартенев, Н. В. Ермилова, Физико-химическая механика дисперсных структур, «Наука», 1964, стр. 375.