

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том (А) XX

№ 2

1978

УДК 541.64:539.3

ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СИЛ НА АДСОРБЦИЮ
И АДГЕЗИЮ МАКРОМОЛЕКУЛ

Скворцов А. М., Горбунов А. А., Жулина Е. Б.,
Бирштейн Т. М.

Рассматривается адгезия полимеров на гладких поверхностях с позиций адсорбции изолированных гауссовых цепей, т. е. в одномолекулярном приближении. Внешние механические воздействия описываются постоянно действующим потенциальным полем, растягивающим макромолекулу либо за ее хвосты, либо за хвосты и петли одновременно. Показано, что полимерная цепь, растягиваемая механическими силами за хвосты, при небольших нагрузках сохраняет свою структуру и теряет адгезионный контакт с поверхностью скачкообразно, путем фазового перехода первого рода, когда внешние воздействия становятся выше некоторого критического уровня. Высказывается предположение, что скачкообразное изменение структуры цепей в поверхностном слое может реализоваться, если адгезив содержит редкие сшивки, соединяющие макромолекулы, находящиеся в контакте с поверхностью субстрата, и цепи в объеме адгезива. С другой стороны, напряжения, приложенные ко всем несвязанным с субстратом участкам цепи (хвостам и петлям), вызывают непрерывную перестройку конформационной структуры полимерной компоненты адгезива по мере увеличения механической нагрузки.

Адгезионное взаимодействие полимеров с поверхностью субстрата может вызываться различными причинами: образованием химических связей полимера с подложкой [1], наличием двойного электрического слоя [2] и т. д. В ряде случаев важным этапом в осуществлении адгезионного контакта является адсорбция полимеров, обусловленная возникновением короткодействующих сил (вандерваальсовых, дисперсионных) между атомами или группами атомов на поверхности и сблизившимися с ними звенями макромолекулы [3].

В настоящей работе мы попытаемся установить связь между структурными характеристиками цепей, находящихся в адгезионном контакте с гладкой однородной подложкой и величиной приложенных внешних деформирующих воздействий, для случая, когда адгезионное взаимодействие определяется исключительно адсорбционными силами. При этом мы исходили из аналогии между конформациями цепей, адсорбированных из разбавленного раствора, и конформациями цепей, вступивших в адгезионный контакт и окруженных другими макромолекулярными цепями. При адсорбции из разбавленного раствора полимерная цепь приобретает конформацию, в которой в контакте с поверхностью существует лишь часть звеньев цепи, а остальные звенья входят либо в петлеобразные участки, либо в хвосты, находящиеся в растворе. Наличие соседних полимерных цепей может, конечно, повлиять на распределение звеньев между различными участками в каждой из адсорбированных цепей, но не изменит общей конформационной структуры, т. е. существования связанных с поверхностью участков, петель и хвостов (рис. 1). Такое допущение справедливо лишь в случае отсутствия надмолекулярных структур в концентрированном растворе или расплаве адгезива.

Экспериментально [4] и теоретически [5–7] показано, что атактические некристаллизующиеся полимеры в конденсированном состоянии не

дают сколько-нибудь значительных надмолекулярных образований, и их структура близка к структуре цепей в разбавленных растворах в θ -условиях: в обоих случаях полимерные цепи представляют собой хаотичные клубки, описываемые гауссовой статистикой. Поэтому нам представляется возможным рассмотреть адгезию таких полимеров с позиций адсорбции гауссовых клубков, т. е. в одномолекулярном приближении. При этом мы будем оперировать только с равновесными, термодинамическими величинами, не учитывая возможных тепловых флуктуаций, влияющих на временную зависимость адгезионной прочности [8].

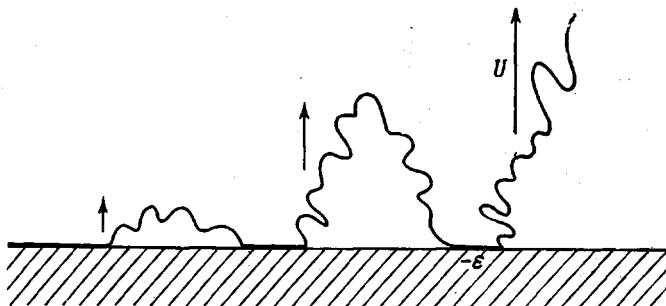


Рис. 1. Схематическое изображение макромолекулы, находящейся в адгезионном контакте с плоской поверхностью (стрелками показаны силы, действующие со стороны окружающих цепей при механическом растяжении)

Мы полагаем, что отличие адгезии полимеров от адсорбции из разбавленных растворов заключается в следующем. При адсорбции из раствора внешние воздействия (температура, качество растворителя, добавление десорбирующего агента и т. д.) влияют непосредственно на энергию взаимодействия полимер — адсорбент и сравнительно слабо меняют энтропию звеньев цепи в объеме. При адгезии же полимеров, когда внешними воздействиями служат приложенные механические силы, непосредственно изменяется свободная энергия несвязанных участков цепи — петель и хвостов, поскольку вследствие перепутанности с окружающими цепями именно эти участки оказываются под нагрузкой.

Мы предположили, что механическое воздействие можно заменить постоянно действующим потенциальным полем и учли изменение свободной энергии несвязанных частей цепи — петель и хвостов в этом поле. В настоящей работе рассмотрен случай постоянной растягивающей силы, направленной по нормали к поверхности сорбента (или субстрата), и не меняющей энергии сорбированных участков, лежащих вдоль плоской поверхности. Мы покажем, в частности, что макромолекула, растягиваемая только за «хвосты», в широкой области механических воздействий (при небольших нагрузках) сохраняет свою структуру неизменной и теряет адгезионный контакт с поверхностью скачкообразно, путем фазового перехода первого рода, когда внешние воздействия становятся выше некоторого критического уровня. В то же время, напряжения, приложенные ко всем участкам цепи, не связанным непосредственно с поверхностью, — хвостам и петлям — вызывают непрерывную перестройку конформационной структуры цепи по мере изменения нагрузки.

Для математического описания интересующих нас закономерностей мы воспользовались эквивалентностью поведения полимерной цепи под действием механических сил и поведением последовательности диполей в однородном электрическом поле. Поэтому построенная строгая аналитическая теория применима и к адсорбции дипольно-активных полимеров на заряженных сорбентах.

Модель и метод расчета. Рассматривалась изолированная гибкая полимерная цепь без объемных взаимодействий на кубической решетке. Каждое звено цепи располагалось под прямым углом к предыдущему (шаг назад и вперед запрещены). Попав на поверхность субстрата, которую мы считали плоской и однородной, звено полимерной цепи выигрывало энергию $-\varepsilon$ (рис. 1). (Здесь и далее все энергетические величины выражены в единицах kT .) Механическое воздействие задавали величиной энергии $-U$ звена цепи, направленного по растягивающему полю. Задание такой энергии равносильно приложению к концам цепи постоянной растягивающей силы, нормальной к поверхности субстрата.

Набор всевозможных конформаций такой модельной цепи описывается системой рекуррентных уравнений

$$\begin{cases} W_z(M, K) = \frac{1}{2} [\exp(U) W_{x,y}(M+1, K-1) + \exp(-U) W_{x,y}(M-1, K-1)] \\ W_{x,y}(M, K) = \frac{1}{2} [W_{x,y}(M, K-1) + W_z(M, K-1)] \\ M \geq 1 \end{cases} \quad (1)$$

с начальными условиями (два первых звена всегда сорбированы)

$$\begin{cases} W_z(M, 0) = W_{x,y}(M, 0) = W_z(0, 0) = 0 \\ W_{x,y}(0, 0) = \exp(-2\varepsilon) \end{cases} \quad (2)$$

и граничными условиями (наличие поверхности)

$$\begin{cases} W_z(0, K) = \frac{1}{2} \exp(U - \varepsilon) W_{x,y}(1, K-1) \\ W_{x,y}(0, K) = \frac{1}{2} \exp(-\varepsilon) [W_{x,y}(0, K-1) + W_z(0, K-1)] \end{cases} \quad (3)$$

Здесь $W_r(M, K)$ – ненормированная вероятность того, что полимерная цепь на K -м шаге попадет в слой $z=M$, двигаясь по одному из шести возможных направлений $\pm r$ ($r=x, y, z$), а

$$W_{x,y}(M, K) = \frac{1}{2} [W_x(M, K) + W_y(M, K)] \quad (4)$$

При написании уравнений (1) – (3) предполагалось, что любое звено цепи, направленное по нормали от поверхности (по оси z) приобретает энергию $-U$. Нетрудно видеть, что в этом случае энергии петлеобразных участков цепи от растягивающего поля не зависят, поскольку число звеньев, направленных по оси z и по $-z$, в них одинаково. Иначе говоря, уравнения (1) – (3) описывают воздействие механических сил, приложенных только к хвостам цепи, что эквивалентно описанию поведения в электрическом поле последовательности диполей, направленных друг за другом.

Чтобы описать силы, действующие не только на хвосты цепи, но и на петлеобразные участки, мы ввели энергию U и $-U$ для четных и нечетных звеньев, расположенных по положительному направлению оси z , и написали соответствующие уравнения, аналогичные (1) – (3). В этом случае приложенное поле по-прежнему не меняет энергии сорбированных участков, поскольку они ориентированы перпендикулярно полю, а энергии петлеобразных и хвостовых участков становятся зависящими от поля, как в системе следующих друг за другом альтернирующих диполей. Подчеркнем, что независимо от способа механического воздействия – растяжение только за хвосты или за хвосты и петли – свободная энергия хвостов цепи зависела от растягивающего поля одинаковым образом. При этом для хвостов цепи свободная энергия звена в механическом поле зависела только от U , но не от размеров хвоста. В отличие от этого для звеньев, находящихся в петлеобразных участках, энергия зависела как от нагрузки, так и от длины петли (за исключением коротких петель из 3–6 звеньев). Чем больше длина петли, тем большей была энергия механического растяжения, приходящаяся на звено в петле.

Решение рекуррентных уравнений (1) – (4) методом большой статистической суммы [9] приводит к нахождению старшего корня (определенного химический потенциал системы μ) уравнения

$$\begin{aligned} &[\text{Det}(L) \cdot \text{Det}(D)]_{\alpha=0} = 0 \\ &D = I - \hat{\mathcal{G}}(L^{-1} \cdot R), \end{aligned} \quad (5)$$

где I – единичная матрица, $\hat{\mathcal{I}}$ – оператор интегрирования всех элементов X_{ij} соответствующей матрицы, а Det – определитель (детерминант) матрицы.

$$\hat{\mathcal{I}} X_{ij} = (2\pi)^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} X_{ij}(\alpha) d\alpha \quad (6)$$

Матрицы L и R имеют вид

$$L = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & -a_+ \\ 0 & 1 & -a_- & 0 \\ 0 & -c & 1 & -c \\ -c & 0 & -c & 1 \end{pmatrix} R = \begin{pmatrix} q & 0 & 0 & b_+ \\ 0 & q & -b_- & 0 \\ 0 & 0 & q & 0 \\ 0 & 0 & 0 & q \end{pmatrix} \quad (7)$$

а элементы матриц, выражющиеся через гиперболические и экспоненциальные функции, определяются соотношениями

$$\begin{aligned} a_{\pm} &= t \cdot \operatorname{ch}(\pm U - i\alpha) \\ b_{\pm} &= \frac{1}{2} t \exp(\pm U - i\alpha) \end{aligned} \quad (8)$$

$$c = \frac{1}{2} t; \quad q = 1 - \exp(\varepsilon); \quad t = \exp(\mu)$$

Нахождение корней уравнения (5) производили численным методом. Определив химический потенциал μ , рассчитывали долю звеньев цепи θ , связанных с поверхностью субстрата

$$\theta = \partial \mu / \partial \varepsilon \quad (9)$$

Результаты представлены ниже в виде графиков (рис. 2–4).

Зависимость структуры поверхностного слоя от приложенных механических напряжений. Рассмотрим влияние внешних механических воздействий на структурные характеристики макромолекул, находящихся в непосредственном контакте с субстратом, при постоянной, фиксированной энергии адгезионного контакта. В качестве характеристики структуры будем рассматривать долю звеньев цепи θ , связанных непосредственно с субстратом. На рис. 2 представлена зависимость θ от U (для двух фиксированных значений ε) при различных способах механического воздействия. Начальное значение θ (при $U=0$) определяется характером взаимодействий полимер – субстрат, т. е. только величиной ε . Как видно из рисунка, при растяжении макромолекулы за концы величина θ остается неизменной с ростом $-U$ вплоть до достижения некоторого критического значения $-U_{kp}(\varepsilon)$, при котором внезапно происходит полная перестройка цепи, ведущая к разрушению контакта с поверхностью. В то время как слабые механические воздействия не меняют конформации цепи (за исключением ее хвоста), большие силы полностью отрывают цепь от поверхности субстрата и переводят ее в состояние растянутого клубка в объеме. Чем больше энергия адгезионного контакта $-\varepsilon$, тем большую силу надо приложить для его разрушения.

С другой стороны, в случае механических сил, приложенных ко всем не связанным с поверхностью субстрата участкам цепи, любое увеличение нагрузки приводит к перестройке структуры цепи – уменьшению степени связанности θ . По мере роста $-U$ величина θ непрерывно убывает и при некотором $-U_{kp}(\varepsilon)$ обращается в нуль. В действительности, разрушение адгезионного контакта происходит, по-видимому, раньше, поскольку после «отлипания» части звеньев нагрузка на остальные связи увеличивается, что приводит к кооперативному, лавинообразному процессу разрушения. Мы хотим подчеркнуть лишь, что еще до разрушения, когда адгезионный контакт существует, может происходить изменение конформации цепей в пограничной области. Разумеется, при этом речь идет либо о эластомерах, либо о полимерах, находящихся выше температуры стеклования (или в расплаве), поскольку в противном случае такие перестройки невозможны по кинетическим причинам. В случае растяжения за хвосты и петли ве-

личина

$$\kappa = -\partial \theta / \partial U, \quad (10)$$

характеризующая «податливость» макромолекулы, т. е. легкость конформационных перестроек, ведущих к потере контакта с поверхностью, сравнительно слабо зависит от энергии $-\varepsilon$. С другой стороны, «податливость» при отрыве макромолекулы за хвосты равна нулю в области малых нагрузок, а при критических напряжениях скачком обращается в бесконечность.

Подчеркнем еще раз, что мы не рассматривали каких-либо разрушений в объеме образца, поэтому исчезновение адгезионного контакта связано исключительно с отрывом полимерных цепей от поверхности субстрата.

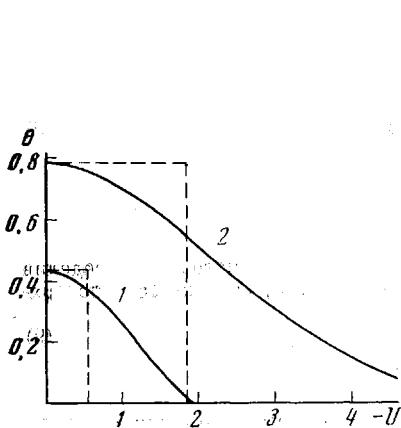


Рис. 2

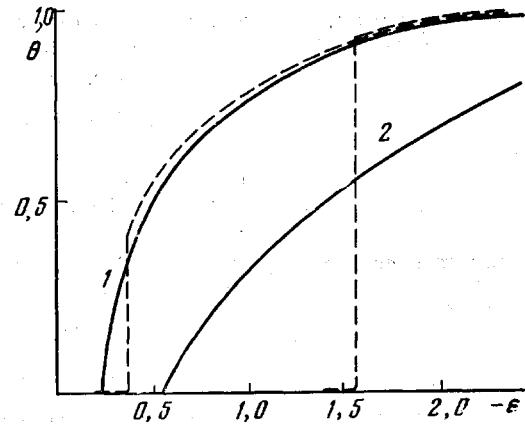


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость доли связанных звеньев от величины механического растягивающего поля при растяжении только за хвосты цепи (пунктир) или при растяжении за хвосты и петли (сплошные линии). Энергия взаимодействия $-\varepsilon$ звена полимера с поверхностью постоянна и равна 0,4 (1) и 1,0 (2)

Рис. 3. Доля связанных с поверхностью звеньев цепи в зависимости от параметра взаимодействия полимер - субстрат при растяжении цепи только за хвосты (пунктир) или за хвосты и петли (сплошные линии). Величина энергии звена в механическом поле равна 0,5 (1) и 3,0 (2)

Рис. 4. Связь между энергией взаимодействия звена полимерной цепи с поверхностью и разрушающим «критическим» значением механического поля в случае растяжения цепи за хвосты (1) и при растяжении за хвосты и петли (2)

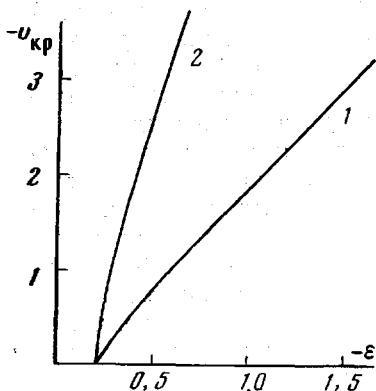


Рис. 4

Зависимость структуры цепей от энергии адгезии. Рассмотрим теперь случай, когда приложенная внешняя нагрузка постоянна, а энергия $-\varepsilon$ адгезионных взаимодействий меняется. Это может происходить, например, при замене высокомолекулярной компоненты адгезива на другую компоненту, более сильно связывающуюся с поверхностью субстрата или при изменении температуры (напомним, что все энергетические величины мы выражали в ед. kT).

На рис. 3 приведена зависимость степени связанности θ цепи с субстратом от энергии сцепления $-\varepsilon$ при различных способах наложения фиксированного механического воздействия. Если напряжения передаются на макромолекулу только через ее хвосты, то при достижении некоторой критической температуры (величины $-\varepsilon_{kp}$) доля связанных звеньев цепи θ падает скачком от первоначального значения до нуля. В этом случае пере-

стройка цепи и нарушение адгезионного контакта осуществляется путем фазового перехода первого рода.

С другой стороны, при нагрузке на все несвязанные участки цепи ослабление энергии адгезии приводит к более или менее плавному уменьшению степени связности макромолекулы с субстратом, так что по мере нагревания цепь переходит в состояние со все более длинными петлями, и величина θ падает непрерывно.

Как уже отмечалось в предыдущем разделе, при слишком малом числе сцеплений с поверхностью макромолекула не может противостоять приложенным механическим напряжениям, и адгезионный контакт разрушается. Существенно, что этому может предшествовать структурная перестройка приповерхностных цепей, подготавливающая такое разрушение.

На рис. 4 показана связь между энергией адгезии, т. е. энергией взаимодействия $-\varepsilon$ звена полимерной цепи с подложкой, и критическим значением $-U_{kp}$ приложенного механического поля, полностью разрушающего адгезионный контакт. Как видно из рисунка, в обоих рассматриваемых случаях критическое разрушающее напряжение, необходимое для полного исчезновения адгезионного контакта, примерно линейно растет с ростом энергии взаимодействия полимера с подложкой. При этом, если растягивающее усилие приложено только к свободным концам макромолекулы, требуемое критическое напряжение (при одинаковом значении $-\varepsilon$) оказывается меньше, чем при равномерном распределении растягивающей силы по всем несвязанным участкам макромолекулы. В последнем случае, однако, как это видно из рис. 2, ослабление контакта (падение доли связанных звеньев) начинается уже при малых нагрузках, тогда как в первом случае контакт разрушается скачком, без предварительной деформации адсорбированных участков цепи.

Отметим, что из рис. 4 следует невозможность образования сколько-нибудь прочного адгезионного соединения, если энергия взаимодействия $-\varepsilon$ полимер — субстрат меньше некоторого критического значения $-\varepsilon_{kp}$. Именно эта критическая энергия или соответствующая критическая температура входит и в теорию адсорбции полимеров, являясь необходимым условием концентрирования макромолекул на поверхности. Эта же энергия проявляется в жидкостной хроматографии полимеров, разделяя гелевую и адсорбционную области друг от друга [10, 11]. Отличие заключается лишь в том, что критическая энергия $-\varepsilon_{kp}$ в теории адсорбции (или хроматографии) имеет смысл разности свободных энергий взаимодействия полимер — сорбент и полимер — растворитель, в то время как в теории адгезии эта разница относится к контактам полимер — субстрат и полимер — полимер.

Как следует из теории [11, 12], отдельные макромолекулы гомополимеров не способны к склеиванию двух поверхностей, отстоящих друг от друга более чем на 50—100 Å. Поэтому на полимерные цепи, находящиеся в непосредственном, адгезионном контакте с субстратом, механическое воздействие передается через другие цепи (или низкомолекулярные компоненты адгезива), присутствующие в объеме над поверхностью раздела. В настоящей работе мы предположили, что внешние механические воздействия влияют на структуру макромолекул в поверхностном слое путем изменения свободной энергии полимерных звеньев, не связанных непосредственно с поверхностью субстрата. Именно в этом, как нам кажется, заключается основное отличие адгезионных взаимодействий от адсорбции полимеров из раствора, поскольку в последнем случае вариация внешних условий (смена растворителя, температура) приводит к изменению в основном свободной энергии сорбированных, связанных с поверхностью звеньев. Эффективность передачи таких воздействий, по-видимому, определяется наличием более или менее сильного сцепления участков цепей, находящихся в приповерхностном слое, с цепями в объеме. Способность к такого рода зацеплениям, очевидно, максимальна в участках, не связанных прямо с субстратом, т. е. в петлях или хвостах цепи, причем легкость сцеп-

ления у петель больших размеров, видимо, выше, чем у малых петель. Разумеется, прочность адгезионного склеивания в целом определяется не только прочностью сцепления полимерных цепей с субстратом и эффективностью их связи с прилегающими цепями в объеме, но и прочностными характеристиками срединной, объемной части адгезива. Поскольку, однако, именно приповерхностные цепи часто оказываются тем слабым местом, где происходит разрушение, в данной работе мы ограничились рассмотрением структуры только таких цепей.

Для рассмотренной модели мы показали, что различные способы механического воздействия на контактирующие с поверхностью полимерные цепи различным образом меняют структуру этих цепей. Растяжение за хвосты и петли плавно уменьшает степень связанности макромолекул с субстратом, растяжение только за хвосты приводит к перестройке приповерхностных цепей резко, скачком.

Обсудим, какой из рассмотренных способов реализуется в действительности. В случае, когда адгезивом является раствор (или расплав) высокомолекулярной компоненты гомополимера в среде наполнителя, по-видимому, следует ожидать передачи механических напряжений на все свободные участки цепи, не связанные с субстратом как на концы цепи, так и на петлеобразные участки. Чем длиннее петли или хвосты цепи, тем легче осуществляется их сцепление с промежуточными цепями (или молекулами наполнителя), расположеннымными вдали от поверхности, и, следовательно, тем больше приходящаяся на них нагрузка. Фактически, именно это обстоятельство учитывается в теории, когда энергии петель разной длины оказываются различны в механическом поле. Перестройка структуры макромолекулы по мере роста нагрузки является, в действительности, следствием неравноценности различных конформаций сцепленной с субстратом полимерной цепи.

В другом случае, а именно при передаче механического воздействия только на концы цепи (на ее хвосты) структура высокомолекулярной компоненты адгезива в пограничном слое не меняется, поскольку петлеобразные участки непосредственно не подвергаются механическому растяжению. Такой способ воздействия может реализоваться, например, для редко спищих полимеров, в особенности, если эти спишки расположены на концах цепи. Такая полимерная сетка адгезива окажется более устойчива, и структура цепей, непосредственно связанных с субстратом, останется неизменной вплоть до начала разрушения адгезионного слоя.

Авторы благодарны Ю. С. Липатову за полезное обсуждение работы.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
4 IV 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Б. Б. Басин, Основы адгезии полимеров, «Химия», 1974.
2. Б. В. Дерягин, Н. А. Кротова, Адгезия, Изд-во АН СССР, 1949.
3. Ю. С. Липатов, Л. М. Сергеева, Адсорбция полимеров, «Наукова думка», 1972.
4. H. Benoit, J. Macromolc. Sci., B12, 27, 1976.
5. E. DeVos, A. Bellemans, Macromolecules, 7, 817, 1974.
6. Т. М. Бирштейн, А. М. Скворцов, А. А. Сарибан, Высокомолек. соед., A19, 63, 1977.
7. А. М. Скворцов, А. А. Сарибан, Т. М. Бирштейн, Высокомолек. соед., A19, 1014, 1977.
8. В. Е. Гуль, С. В. Генель, Л. Л. Фомина, Механика полимеров, 1970, 203.
9. R. J. Rubin, J. Chem. Phys., 43, 2392, 1965.
10. А. М. Скворцов, Б. Г. Беленький, Э. С. Ганкина, М. Б. Теников, Высокомолек. соед., A20, № 3, 1978.
11. А. М. Скворцов, А. А. Горбунов, Е. Б. Жулина, Т. М. Бирштейн, Высокомолек. соед., A20, № 4, 1978.
12. E. A. DiMarzio, R. J. Rubin, J. Chem. Phys., 55, 4318, 1971.

**INFLUENCE OF MECHANICAL FORCES ON THE ADSORPTION
AND ADHESION OF MACROMOLECULES**

*Skvortsov A. M., Gorbunov A. A., Zhulina E. B.,
Birshtein T. M.*

S u m m a r y

The adhesion of polymers on smooth surfaces is considered in terms of adsorption of isolated Gaussian chains, i. e. in single molecule approximation. External mechanical stretching is described by means of a constant potential field acting either on ends of the macromolecule or on ends and loops simultaneously. It is shown that in the former case the polymer chain retains its structure at low stresses and loses the adhesion contact with the surface jumpwise by the I-st order phase transition when external stresses exceed a certain critical level. It is suggested that the jumpwise change of the chain structure in the surface layer can take place when an adhesive contains widely spaced cross-links connecting the macromolecules in contact with the substrate surface and the chains in the adhesive bulk. On the other hand, the stresses acting on all chain sections not connected with substrate (ends and loops) cause continuous reorganization of the conformational structure of the polymer component of the adhesive with increasing mechanical stresses.
