

с чередующимися микрообъемами более плотного (частицы новой фазы) и менее плотного (межфазные слои) вещества. Это можно представить как концентрирование свободного объема в межфазных слоях [10]. Течение осуществляется, по-видимому, путем сдвига в межфазных областях такой системы, т. е. в областях с пониженным межмолекулярным взаимодействием. Таким образом, вязкость, как это показано в работах [7–9] и подтверждено в настоящей работе, падает в момент образования новой фазы, когда поверхность раздела фаз огромна, а затем возрастает, когда расслаивание, продолжающееся в системе, приводит к укрупнению частиц эмульсии и к уменьшению поверхности раздела.

Наблюдаемое новое явление специфично именно для процесса образования высокодисперсной эмульсии в момент расслаивания, поскольку до образования эмульсии (в предкритической области) для многих систем характерно увеличение вязкости, связанное с образованием крупномасштабных флуктуаций с пониженной текучестью. Поскольку в нашем случае наблюдается не монотонное падение, а минимум вязкости, это явление нельзя отождествлять и с уменьшением вязкости после расслаивания раствора одного полимера. Когда расслаивание заходит далеко, полимер выделяется в виде дисперсной фазы, а вязкость системы соответствует вязкости дисперсионной среды, т. е. растворителя или малоконцентрированного раствора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Debye P. J. Chem. Phys., 1959, v. 31, № 3, p. 680.
2. Тагер А. А., Древаль В. Е., Хабарова К. Т. Высокомолек. соед., 1964, т. 6, № 9, с. 1593.
3. Семенченко В. К., Зорина Е. Л. Докл. АН СССР, 1950, т. 73, № 2, с. 331; 1951, т. 80, № 6, с. 903.
4. Русаков А. Н., Щукин Е. Д., Ребиндер П. А. Коллоидн. ж., 1968, т. 30, № 4, с. 573.
5. Volmer M. Z. phys. Chem., 1957, B. 206, Heft 3/4, S. 181; 1957, B. 207, Heft 5/6, S. 307.
6. Joanny J. F., Leibler L. Le yo de Phys., 1978, t. 39, № 4, p. 951.
7. Клыкова В. Д., Яновский Ю. Г., Кулезнев В. Н., Виноградова Г. В., Бризийский В. Н., Сельченко В. Л. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 9, с. 684.
8. Кулезнев В. Н.; Кандырин Л. Б., Клыкова В. Д. Коллоидн. ж., 1972, т. 34, № 2, с. 231.
9. Кулезнев В. Н. В кн.: Многокомпонентные полимерные системы. М.: Химия, 1974, с. 10.
10. Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров. М.: Химия, 1977, с. 248.

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

Поступила в редакцию
28.VII.1980

УДК 541.64:539.3

О НОВОЙ ВОЗМОЖНОСТИ ОЦЕНКИ ПРОЧНОСТИ АДГЕЗИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПОЛИМЕРОВ ПО ВЕЛИЧИНАМ ИХ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЭНЕРГИЙ

Притыкин Л. М., Демиденко Л. Г.

Проблема прогнозирования адгезионной способности полимеров чрезвычайно актуальна для развития техники склеивания, сварки, наполнения, совмещения и т. п. В физико-химическом плане ее решение связано с выбором опеночных критериев, не включающих результаты механических испытаний адгезионных соединений. С этой целью в последнее время предложен ряд характеристик полимеров [1–4], среди которых наиболее оправданным представляется привлечение поверхностных энергий σ с учетом определения адгезии как поверхностного явления [1, 3–8]. Действительно, величина σ связана не только с основными когезионными па-

раметрами высокомолекулярных соединений, определяющими закономерности их поведения в силовых (механических, электромагнитных) полях, но и с межфазными свойствами, ответственными за развитие процессов переноса и образования композиционных материалов.

Известные подходы к прогнозированию прочности адгезионных соединений полимеров по величинам их поверхностных энергий ограничены, однако, рассмотрением качественных [3, 5, 6] или полуколичественных аспектов [1, 2, 7, 8], и не создают, очевидно, предпосылок для перехода к прикладным расчетам. В данном сообщении изложена попытка восполнить этот пробел путем машинного расчета регрессионных зависимостей между значениями σ и сопротивления склеек расслаиванию P_p и сдвигу P_c .

В качестве исходных данных взяты наиболее надежные результаты¹ измерения P_p и P_c , известные из литературы. Для первого случая P_p они получены при креплении ПЭ ПИБ и бутадиеновыми эластомерами [9], ПП-ПИБ и СКН [10], ПИБ [11] и полигексаметиленадипамида [9] – НК, СКС и СКН, полихлоропрене [12], полибутилметакрилата [13] и СКН-40 [12] – полиолефинами, ПВС, ПММА и ПЭТФ, ПЭТФ – ПЭ, ПВА и бутадиеновыми эластомерами [14]. Значения P_c найдены для систем шести эластомеров – полибутадиенового, НК, полихлоропренового, СКС-30, СКН-26 и бутилкаучука, взятых в различных сочетаниях [15]. Каждому из перечисленных субстратов отвечает не менее четырех адгезивов. Таким образом, охвачено большинство практически значимых вариантов соотношения полимеров различных природы, полярности и спектра времен релаксации.

Значения поверхностной энергии всех объектов (как адгезивов, так и субстратов) рассчитаны описанным ранее рефрактометрическим методом [16].

По специальной программе, основанной на методе наименьших квадратов, мы машинным способом (ЭВМ ЕС-1022) описали функцию $P=f(\sigma)$ для перечисленных адгезионных систем 14 субстратов в форме полиномов от второго до пятого порядка. Условием оптимальной аппроксимации регрессии служил выбор коэффициентов при аргументах, минимизирующий средний квадрат отклонения расчетных величин P от экспериментальных данных.

С помощью этой процедуры получен первый вывод, имеющий принципиальный физический смысл: во всех изученных случаях функции, наиболее адекватно описывающие связь P и σ , аппроксимируются полиномами второго порядка

$$P=a-b\sigma+c\sigma^2 \quad (1)$$

Казалось бы, переход к многочленам высших степеней способен обеспечить более полное совпадение $P_{\text{расч}}$ и $P_{\text{эксп}}$, однако минимальная сумма квадратов соответствующих отклонений отвечает выражению (1). Показательно, что графически оно изображается параболической кривой, форма которой отвечает экспериментально наблюдаемым изменениям прочностных свойств адгезионных соединений [1, 3] в зависимости от варьирования различных характеристик полимеров.

Для выявления связи коэффициентов найденных полиномов с химической природой объектов мы перешли к приведенной форме (1)

$$P^*=1-b'\sigma+c'\sigma^2, \quad (2)$$

¹ Степень надежности оценивали обычной статистической обработкой массива наиболее часто привлекаемых для согласования с теоретическими представлениями экспериментальных данных. Выполненные расчеты позволили определить однородность литературных значений, относящихся к одинаковым объектам, и исключить резко выделяющиеся величины P_p и P_c по t -критерию Стьюдента, а также сравнить дисперсии распределения при одинаковом числе параллельных измерений прочности склеек по критерию Кохрена.

где $P = aP^*$; $b' = b/a$ и $c' = c/a$. Полученные таким образом 14 полиномов приведены в табл. 1. Обращает на себя внимание тот факт, что каждому из двух типов нагружения адгезионных соединений соответствуют весьма близкие значения b' и c' . Это свидетельствует о неформальном характере расчетной процедуры, когда и форма и параметры полученных полиномов отражают специфику строения объектов и их адгезионного взаимодействия.

Таблица 1

Функции прочности адгезионных соединений полимеров от их поверхностных энергий

Тип разрушения	Полимерные субстраты	$P^* = f(\sigma)$	a
Расслаивание	ПЭ	$1 - 0,04222 \sigma + 0,00047 \sigma^2$	652,5
	ПП	$1 - 0,06482 \sigma + 0,00099 \sigma^2$	-49460
	ПИБ	$1 - 0,05298 \sigma + 0,00094 \sigma^2$	-3923,0
	Полибутилметакрилат	$1 - 0,05532 \sigma + 0,00052 \sigma^2$	-667,4
	ПЭТФ	$1 - 0,07701 \sigma + 0,00150 \sigma^2$	1135,0
	Полигексаметиленадипамил	$1 - 0,05663 \sigma + 0,00081 \sigma^2$	5004,0
	Полихлоропрен	$1 - 0,06204 \sigma + 0,00058 \sigma^2$	-912,7
Сдвиг	СКН-40	$1 - 0,05568 \sigma + 0,00004 \sigma^2$	-211,4
	Полибутадиен	$1 - 0,06519 \sigma + 0,00107 \sigma^2$	35060,0
	НК	$1 - 0,06539 \sigma + 0,00108 \sigma^2$	117500
	Бутилкаучук	$1 - 0,07990 \sigma + 0,00163 \sigma^2$	13640,0
	СКС-30	$1 - 0,06443 \sigma + 0,00105 \sigma^2$	22090,0
	Полихлоропрен	$1 - 0,05414 \sigma + 0,00098 \sigma^2$	3025,0
	СКН-26	$1 - 0,05268 \sigma + 0,00070 \sigma^2$	8553,0

Для случая расслаивания адгезионных соединений величины обоих коэффициентов изменяются в достаточно узком интервале ($b' = 0,04222 - 0,07701$; $c' = 0,00004 - 0,00150$) и практически не связаны со степенью полярности полимерных субстратов. Это обуславливает возможность усреднения коэффициентов и получения обобщенной зависимости

$$P_p^* = 1 - 0,0583\sigma + 0,0007\sigma^2 \quad (3)$$

Иной характер отличает функцию сопротивления склеек сдвигу. Общий интервал изменения коэффициентов не более значителен, чем в предыдущем случае ($b' = 0,05268 - 0,07990$; $c' = 0,00070 - 0,00163$), однако его нетрудно сузить за счет дифференцирования для слабополярных (полибутадиен, НК, бутилкаучук, СКС-30) и полярных субстратов (полихлоропрен, СКН-26). В первом случае $b_{\text{сп}}' = 0,06443 - 0,07990$ и $c_{\text{сп}}' = 0,00105 - 0,00163$, во втором закономерно ниже: $b_{\text{п}}' = 0,05268 - 0,05414$ и $c_{\text{п}}' = 0,00070 - 0,00098$. Соответственно обобщенные зависимости имеют вид

$$P_c^{\text{сп}*} = 1 - 0,0687\sigma + 0,0012\sigma^2 \quad (4)$$

$$P_c^{\text{п}*} = 1 - 0,0534\sigma + 0,0008\sigma^2 \quad (5)$$

Выявленное обстоятельство связано, по нашему мнению, с тем, что разрушение адгезионных соединений полимеров в режиме сдвига более чувствительно к степени деформирования субстрата, чем при расслаивании. Действительно, в отличие от расслаивающего нагружения сдвиговое предполагает первоначальное растяжение субстрата с его последующим отделением от фазы адгезива. Рост полярности субстрата повышает эффективность адгезионного взаимодействия² и, как следствие, нивелирует эти различия, что и отражает практическое совпадение выражений (3) и (5), свидетельствующее об объективности разработанного расчетного метода.

² В этой связи существенно, что различия адгезионной способности неполярных и полярных полимеров обусловлены спецификой их физических состояний [17].

Особый интерес представляет выявление физического смысла коэффициента a , характеризующего только химическую природу, структуру субстрата и тип нагружения системы. Закономерно предположить, что этот параметр отражает абсолютную адгезионную способность полимера в зависимости от схемы испытания соединения ($a_c^{\text{ппп}} \neq a_p^{\text{ппп}}$). При условии справедливости этого предположения значения a должны быть, очевидно, связаны с фундаментальными когезионными параметрами полимера

Таблица 2

Коэффициенты корреляции параметра a и физических свойств полимеров

Тип разрушения	Полимерные субстраты	$\sum_i \Delta V_i$	T_c	K_θ	A
Расслаивание	Общий ряд полимеров	0,751	0,485	0,565	0,521
	Неполярные полимеры	-0,944	-0,874	0,931	-0,993
	Полярные полимеры	0,835	0,557	0,788	0,544
Сдвиг	Общий ряд полимеров	0,511	-0,371	-0,195	-0,587
	Слабополярные полимеры	0,814	-0,041	-0,168	-0,528

ров. В качестве последних для необходимого сопоставления мы привлекли ван-дер-ваальсов объем макромолекулы $\sum_i \Delta V_i$ (рассчитан суммированием инкрементов ΔV_i [18]), температуру стеклования T_c [19] и константы уравнений Марка – Хаувинка K_θ [20] и Гильдебранда – Скотта A [16]. Степень полноты этой связи характеризовали величинами коэффициентов парной корреляции, рассчитанными машинным способом по стандартной программе. Их значения приведены в табл. 2.

Полученные данные свидетельствуют о том, что между значениями a и когезионными характеристиками полимеров существует определенная взаимосвязь. В соответствии с приведенными выше соображениями она закономерно теснее для случая разрушения склеек по механизму расслаивания: этот тип адгезионного отделения элементов системы оказывается, согласно результатам расчетов, информативнее сдвигового, что не противоречит существующим представлениям и свидетельствует об обоснованности предложенного аналитического метода. В этом плане показательны также весьма высокие значения коэффициентов корреляции для неполярных отслаиваемых объектов. В целом, результаты количественной оценки корреляции характеристик внутрифазного взаимодействия в полимерах³ и введенного параметра a позволяют сделать вывод о том, что последний обладает глубоким физическим смыслом, требующим особого анализа.

Действительно, последний вывод можно подтвердить, переходя от технологических (прочностных) к физико-химическим критериям адгезионной способности полимеров. В качестве такого критерия представляется закономерным привлечь отношение α удельных энергий когезии $\sum_i \Delta E_i$

[21] и поверхности σ [16] высокомолекулярных соединений, учитывая, что величина σ характеризует эффективность межфазного взаимодействия,

а $\sum_i \Delta E_i$ – противодействующее смачиванию и растеканию адгезива

³ Мы не привлекали для соответствующих корреляций, более полно описывающих это взаимодействие мольной энергии когезии и удельной рефракции, поскольку эти параметры входят в базовое выражение для расчета σ [16].

сопротивление объемных взаимодействий в его фазе. Соблюдая единство рефрактометрического подхода при количественном выражении σ и α , последнюю величину получаем из зависимостей (1), (2) и (8) работы [16]

$$\alpha = \frac{kA^{\gamma/3}}{\delta^{\gamma/3}} \left[\frac{\sum_i m_i a_i r_i}{(n^2-1)/(n^2+2)} \right]^{\gamma/3} \quad (6)$$

По уравнению (6) мы рассчитали значения α полимерных субстратов для расслаиваемых систем. Коэффициенты корреляции найденных величин с параметрами a общего ряда, а также неполярных и полярных объектов составляют соответственно 0,901–0,989 и 0,985. Этот факт прямо свидетельствует о глубоком физическом смысле величины a , т. е. о справедливости и обоснованности развитого подхода к прогнозированию прочности адгезионных соединений полимеров.

Как следствие, параметр a должен быть связан со значениями коэффициентов b' и c' в соответствующих полиномах (табл. 1). Действительно, для склеек неполярных полимеров, разрушаемых в режиме расслаивания, рассчитанные значения коэффициентов парной корреляции достаточно высоки и составляют –0,852 и –0,996.

Таким образом, приведенные результаты подтверждают объективность предложенного метода и найденных полиномиальных выражений (3)–(5). В рамках разработанной расчетной схемы несложно определить сопротивление расслаиванию или сдвигу адгезионных соединений полимеров с известными значениями a и σ . Приведем пример для систем, не включенных в табл. 1. Для ПП ($\sigma=33,1$ эрг/см² [16]) и ПЭТФ ($\sigma=57,2$ эрг/см² [16]), используемых при креплении ПИБ ($a=-3923$), относительное сопротивление расслаиванию, согласно выражению (3), составляет $P_p^{\text{ПП}^*} = 1 - 0,0583 \cdot 33,1 + 0,0007 \cdot 33,1^2 = -0,1628$ и $P_p^{\text{ПЭТФ}^*} = 1 - 0,0583 \cdot 57,2 + 0,0007 \cdot 57,2^2 = -0,0445$. Тогда $P_p^{\text{ПИБ-ПП}} = -0,1628 \cdot (-3923) = 0,64$ кг/см и $P_p^{\text{ПИБ-ПЭТФ}} = -0,0445 \cdot (-3923) = 0,175$ кг/см, что с учетом приближенности полинома (3) за счет усреднения его коэффициентов и точности измерения P_p (не менее 0,01 кг/см) практически отвечает лит. данным [12], составляющим соответственно 0,61 и 0,195 кг/см.

Итак, разработанный метод позволяет производить предварительную оценку прочности адгезионных соединений полимеров, не привлекая результатов механических испытаний.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kaelble D. H. The Physical Chemistry of Adhesion. N. Y.: Wiley, 1971.
2. Дерягин Б. В., Кротова Н. А., Смилга В. П. Адгезия твердых тел. М.: Наука, 1973.
3. Берлин А. А., Басин В. Е. Основы адгезии полимеров. М.: Химия, 1974.
4. Lipatov Y. S., Feinerman A. E. Advances Colloidn Interf. Sci., 1979, v. 11, № 1, p. 195.
5. Pritykin L. M. 3rd International Rubber Symposium. Gottwaldov: 1971. Preprint, v. 4.
6. Притыкин Л. М. Механика полимеров, 1974, № 2, с. 360.
7. Mittal K. L. In: Adhesion Science and Technology. New York – London: Plenum Press, 1975, pt. A, p. 129.
8. Арсланов В. В., Огарев В. А. Коллоидн. ж., 1978, т. 40, № 5, с. 841.
9. Воюцкий С. С., Вакула В. Л. Высокомолек. соед., 1960, т. 2, № 1, с. 51.
10. Ягнятинская С. М., Каплунова Л. Я., Гаретовская Н. Л., Воюцкий С. С. Каучук и резина, 1968, № 11, с. 25.
11. Воюцкий С. С., Раевский В. Г., Ягнятинская С. М. Докл. АН СССР, 1963, т. 150, № 6, с. 543.
12. Купцов Ю. Д. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 1971, с. 71.
13. Toyama M., Ito T., Nukatsuka H., Ikeda M. J. Appl. Polymer Sci., 1973, v. 17, № 12, p. 3495.

14. Leynger Y., Erickson D. E. J. Appl. Polymer Sci., 1967, v. 11, № 8, p. 2311.
15. Дерягин Б. В., Жеребков С. К., Медведева А. М. Коллоидн. ж., 1956, т. 18, № 3, с. 404.
16. Прытикин Л. М. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 4, с. 757.
17. Егоренков Н. И. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 1, с. 83.
18. Слонимский Г. Л., Аскадский А. А., Китайгородский А. И. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 3, с. 494.
19. Липатов Ю. С., Несторов А. Е., Гриценко Т. М., Веселовский Р. А. Справочник по химии полимеров. Киев: Наукова думка, 1971, с. 218.
20. Van Krevelen D. B. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976, с. 402.
21. Аскадский А. А., Колмакова Л. К., Тагер А. А., Слонимский Г. Л., Коршак В. В. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 5, с. 1004.

Днепропетровский завод
химических изделий

Поступила в редакцию
30.VII.1980

УДК 541.64:532.77:546.214

ДЕСТРУКЦИЯ 1,4-цис-ПОЛИБУТАДИЕНОВОГО КАУЧУКА В РАСТВОРЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ОЗОНА

*Разумовский С. Д., Аначиков М. П., Кефели А. А.,
Зайков Г. Е.*

Известно, что при действии озона на растворы высокомолекулярных соединений, содержащих двойные связи в главной цепи, наблюдается присоединение озона и уменьшение ММ [1–3]. Образующиеся олигомеры содержат перекисные и концевые функциональные группы [4, 5]. Эти олигомеры находят применение для получения бифункциональных жидких каучуков [5]. В пределе, когда все связи С=С прореагировали с озоном, продукты реакции представляют собой сложную смесь озонидов, которую после разложения используют для изучения строения исходного полимера [6]. Несмотря на большое число публикаций, причины разрушения макромолекул в растворе не известны, элементарные стадии сложного процесса взаимодействия озона с макромолекулой не рассматривалось. Ранее [7] нами было показано, что если связи С=С отсутствуют в главной цепи, но имеются в боковых группах, деструкция макромолекулы не протекает. В настоящем сообщении приведены данные по влиянию концентрации озона и температуры на скорость деструкции 1,4-цис-полибутадиенового каучука в растворе и выявлены основные элементарные стадии, управляющие распадом и спшиванием макромолекул.

Опыты проводили в барботажном реагенте, содержащем 15 мл раствора каучука (1 г в 100 мл октана). Через раствор продували озono-кислородную смесь ($[O_3]_0 = 1 \cdot 10^{-5} - 8 \cdot 10^{-5}$ моль/л) со скоростью 1,53 см³/с. Реактор имел пористую стеклянную пластинку для диспергирования газа и вискозиметр. Время истечения раствора из вискозиметра составляло ~25 с.

Озон генерировали в электрическом разряде, его концентрацию на входе и выходе из реагатора измеряли спектрофотометрически при $\lambda = 254$ нм.

В опытах использовали 1,4-цис-полибутадиеновый каучук СКД [8]; низкомолекулярные примеси и антиоксиданты удаляли из него экстракцией метанолом. ММ исходного полимера определяли вискозиметрически в бензole, значение констант брали из работы [9].

Изменение характеристической вязкости $[\eta]$ в ходе реакции растворенного каучука с озоном находили двумя способами: 1) в контрольных опытах отбирали пробы и вычисляли $[\eta]$ как $\lim_{\eta_{ud}} \eta_{ud}$ при $[p] \rightarrow 0$ ($[p]$ – количество каучука в растворе); 2) в серийных опытах находили $[\eta]$ по изменению η_{ud} в одной точке в соответствии с работой [10]. Контрольные опыты показали, что расхождение между определениями не превышало 3%.

При пропускании газового потока, содержащего озон, через раствор каучука озон поглощается почти полностью (проскок озона не превышает 2% от исходного), ММ монотонно уменьшается.