

УДК 541.64:532.72:536.7

**ВЛИЯНИЕ ДИФФУЗИИ И ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ
ЭЛАСТОМЕР — ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫЙ ОЛИГОМЕР
НА ПРОЧНОСТЬ АДГЕЗИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

**Чалых А. Е., Запорожская Е. А., Рубцов А. Е.,
Гимзбург Л. В., Донцов А. А.**

Исследованы процессы взаимодиффузии и фазовые превращения в системах фенолформальдегидный олигомер — эластомер на различных этапах отверждения фенолформальдегидного олигомера при формировании адгезионных соединений. Получено распределение компонентов в зоне адгезионного контакта и показано, что отверждение фенолформальдегидного олигомера фиксирует концентрационное распределение на стадии диффузионного смешения компонентов. Методом электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа зоны адгезионного контакта фенолформальдегидного олигомера с бутадиен-нитрильными эластомерами показано, что в этой зоне реализуются фазовые превращения, в результате которых формируется структура, обеспечивающая адгезионную прочность. Предложен механизм формирования адгезионных соединений частично совместимых компонентов.

Фенолформальдегидные олигомеры (ФФО) широко применяют в качестве основы адгезивов, предназначенных для склеивания самых различных субстратов, а также для крепления к металлу резин. Адгезионные связи между ФФО и такими разнородными субстратами, как эластомер и металл, образуются по различным механизмам.

В работах [1, 2] было показано, что на границе ФФО с металлом формирование адгезионных связей начинается с хемосорбции олигомеров на активных центрах поверхности металла и образования поверхностных соединений координационного типа различной структуры. Формирование адгезионных связей на границе ФФО с резинами из бутадиен-нитрильных каучуков происходит при отсутствии химического взаимодействия между адгезивом и эластомером, но сопровождается протеканием диффузионных процессов в зоне контакта ФФО с эластомерами [3]. Одновременно с диффузией протекают реакции отверждения ФФО и вулканизации эластомеров. Было высказано предположение [3], что в переходном слое, образующемся в результате диффузии и спшивания компонентов адгезионного соединения, возникает структура типа взаимопроникающих полимерных сеток, которая и обеспечивает высокую прочность адгезионных соединений резин на основе бутадиен-нитрильных каучуков.

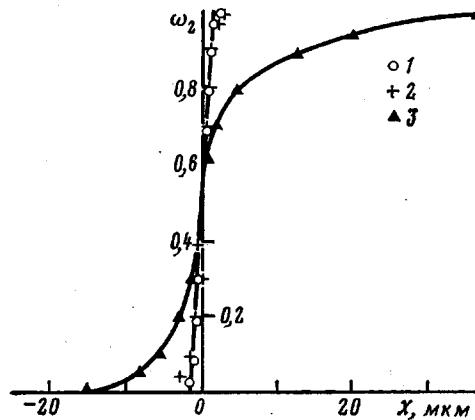
Однако использование метода ИК-спектроскопии многократно нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО) при исследовании диффузионных процессов, данных по прочности адгезионных соединений и характеру разрушения не позволили получить информацию о распределении компонентов в зоне адгезионного контакта, наличии или отсутствии в ней границы раздела фаз, локализации места разрушения, что необходимо для детализации представлений о фазовой структуре переходного слоя, ее формировании и влиянии на адгезионную прочность.

Цель настоящей работы — изучение фазового равновесия и взаимодиффузии в системах ФФО — эластомеры на различных этапах отверждения олигомера, протекания этих процессов в условиях формирования адгезионного соединения и исследование структуры зоны адгезионного контакта.

Исследовали новолачные олигомеры ФФО-1 с $M_w=940$ ($M_w/M_n=2$) и ФФО-2 с $M_w=1560$ ($M_w/M_n=3,3$) и эластомеры полизопреновый (СКИ-3), этиленпропилен-

новый (СКЭПТ) и бутадиен-нитрильные (СКН-18, СКН-26, СКН-40) с $M \sim 2,2 \cdot 10^5$. Для отверждения использовали гексаметилентетрамин, содержание которого составляло 5 вес.%. Фазовое равновесие и диффузию в этих системах исследовали методами оптической интерференции и электронно-зондового рентгеноспектрального микронализа. В первом случае методика приготовления образцов, проведения измерений и обработка интерферограмм не отличалась от стандартной [4]. Для исследований методом электронно-зондового микронализа образцы модельных адгезионных соединений получали дублированием пленок эластомера и ФФО, нанесенного предварительно из раствора в этилацетате на алюминиевую фольгу. Толщина образцов не превышала 200 мкм. Дублирование и отжиг модельных соединений проводили в прессе при 150° в течение 50 мин. Затем образцы подвергали ультрамикротомированию с последующим контрастированием бромом поверхности среза и напылением токопроводящего слоя углерода методом термического вакуумного напыления. О рас-

Рис. 1. Распределение концентрации ω_2 в диффузионной зоне при 150° и длительности контакта 20 мин для систем ФФО-2 – СКИ-3 (1), ФФО-2 – СКЭПТ (2) и ФФО-2 – СКН-40 (3)



пределении каучука в зоне контактирования компонентов судили по изменению интенсивности характеристического излучения K_{α} линии Br. Просмотр и микронализ поверхности среза образцов проводили при ускоряющем напряжении 12 кВ и диаметре зонда 640–1250 Å. Регистрацию характеристического излучения проводили с помощью спектрометра энергетической дисперсии фирмы EDAX [4]. О фазовом равновесии судили по концентрациям, устанавливающимся вблизи границы фазового раздела в диффузионной зоне. В отдельных системах ФФО – эластомер диффузию исследовали методом ИК-спектроскопии МНПВО по методике, описанной в работе [3].

Для выявления фазовой структуры смесей ФФО с эластомерами, полученных смещением на вальцах, и исследования диффузионной зоны модельных и реальных адгезионных соединений использовали метод травления образцов в плазме высокочастотного кислородного разряда. Давление кислорода в зоне травления 0,03–0,04 мм рт. ст., энергия электронов 6–8 эВ, рабочая частота генератора 10 МГц. Для идентификации природы фазовых включений использовали локальный рентгеноспектральный микронализ. С этой целью поверхность образцов после травления контрастировали бромом. Формирование реальных адгезионных соединений и оценку их адгезионной прочности проводили по методике, описанной в работе [3].

Типичные кривые распределения концентрации по расстоянию в диффузионной зоне, возникающей при контактировании ФФО с эластомерами, приведены на рис. 1. Для систем ФФО-2 – СКИ-3 и ФФО-2 – СКЭПТ при переходе от ФФО к эластомеру наблюдается практически скачкообразное изменение концентрации. Размеры области, в пределах которой имеют место эти изменения, одинаковы для систем с СКИ-3 и СКЭПТ и составляют 2–3 мкм. Так как размеры этой зоны совпадают с размерами зоны генерации рентгеновского излучения, а отжиг этих систем не приводит к изменению кривых распределения концентрации, то можно считать, что ФФО с этими эластомерами в исследованном интервале температур 100–150° не совместимы. Эти данные совпадают с результатами, полученными методом ИК-спектроскопии. Отсутствие полос поглощения ФФО при 1590 и 1220 см⁻¹ (валентные колебания связей C=C ароматического кольца и деформационные колебания связи O—H фенольного гидроксила соответственно [5]) в ИК-спектрах тонких пленок этих эластомеров указывает на отсутствие (в пределах 5%) диффузии и растворимости ФФО в СКИ-3 и СКЭПТ. В случае же систем ФФО-2 – СКН-40 размеры диффузионной области достигают нескольких десятков мкм. Концентрационные профили представляют собой плавные кривые, за исключением небольшого скачко-

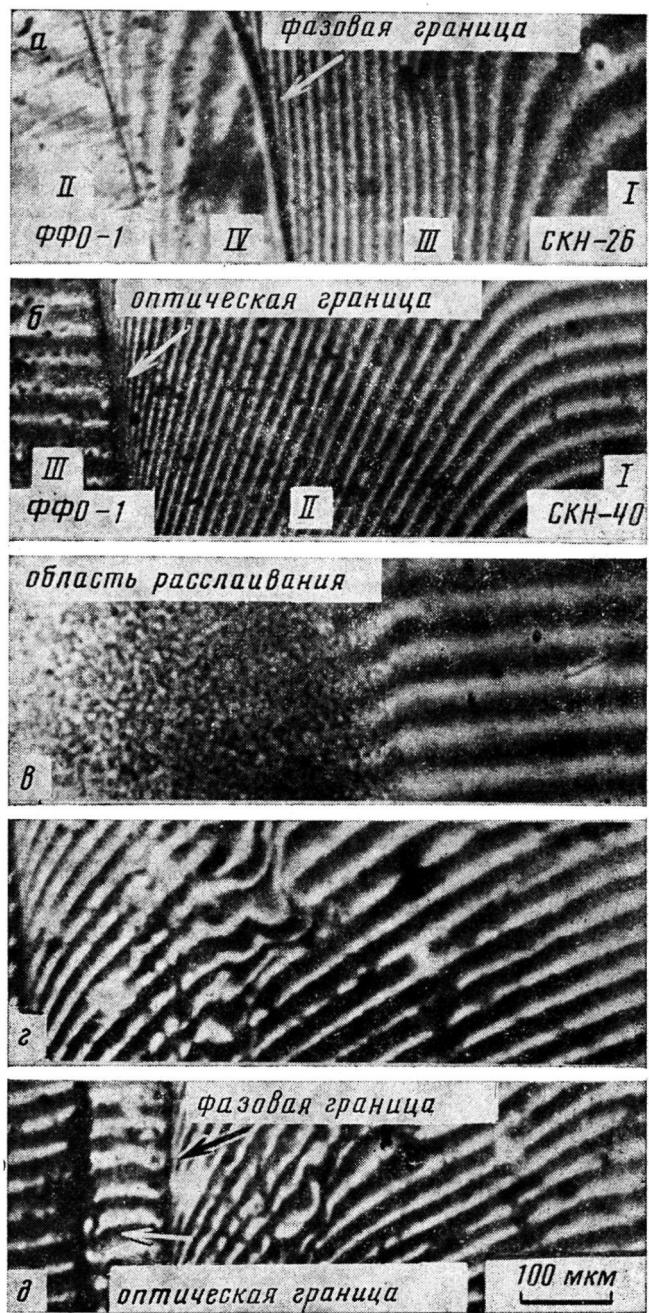


Рис. 2. Интерферограммы диффузионных зон в системах ФФО-1 – СКН-26 (а), ФФО-1 – СКН-40 (б, в) и ФФО-2 – СКН-40 (г, д) при 150° и длительности контакта 20 мин (а, б), после охлаждения системы ФФО-1 – СКН-40 до комнатной температуры (в); показана также диффузионная зона в процессе отверждения ФФО-2 при 150° через 7 (в) и 20 мин (д)

образного изменения в средней области составов, увеличивающегося с увеличением длительности отжига.

Более детальная информация о фазовом равновесии получена с помощью интерференционного микрометода. В первой серии опытов исследовали взаимодиффузию в системах ФФО-1 (без отвердителя) — эластомер. Типичные интерферограммы, характеризующие процесс взаимодиффузии, приведены на рис. 2. На них можно выделить три области: первая соответствует чистому СКН-40, третья — чистому ФФО-1, а вторая явля-

ется зоной взаимодиффузии компонентов. Последняя область отделена от первой четко выраженной оптической границей, перемещающейся вместе с фронтом ФФО, диффундирующего в глубь эластомера. С понижением температуры и переходом к каучукам с меньшим содержанием нитрильных звеньев в области взаимодиффузии появляется фазовая граница, отделяющая зону растворов каучука в ФФО от зоны растворов ФФО в каучуке.

Построенные по интерферограммам диаграммы фазового состояния в интервале температур 100–200° приведены на рис. 3. Из диаграмм следует, что растворимость компонентов возрастает с повышением температуры и для системы ФФО-1 — СКН-40 верхняя критическая температура смешения достигается при 142°. С уменьшением содержания нитрильных звеньев в бутадиен-нитрильных каучуках область двухфазного состояния системы расширяется. Особенно четко влияние полярности каучуков на растворимость компонентов проявляется при построении диаграмм в координатах состав сосуществующих фаз — содержание нитрильных звеньев в сополимере при постоянной температуре (рис. 4). На этой диаграмме область двухфазного состояния заключена внутри куполообразной кривой, а область гомогенных растворов — за ее пределами. Вершину этой кривой, в которой составы сосуществующих фаз совпадают, можно рассматривать как точку, для которой критическая температура совпадает с температурой построения, а состав соответствует концентрационному положению вершины. Одновременно вершина определяет критический состав сополимера, при котором система ФФО — бутадиен-нитрильные эластомеры переходит в область однофазного гомогенного состояния.

При переходе из области высоких температур в область низких в соответствии с диаграммой фазового состояния растворимость компонентов уменьшается, что должно приводить к расслаиванию смесей ФФО с нитрильными эластомерами соответствующего состава и расслаиванию в диффузионной области, сформировавшейся при повышенных температурах. Этот процесс фазового превращения в исследованных нами системах зафиксирован на интерферограммах (рис. 2) в виде появления интенсивной области помутнения в диффузионной зоне, границы которой соответствуют на кривой распределения координате состава сосуществующих фаз, следующих из диаграммы состояния.

Аналогичные изменения в фазовом состоянии области непрерывных растворов диффузионной зоны наблюдали во второй серии опытов с ФФО, содержащим отверждающий агент (ФФО-2). При протекании диффузионных процессов одновременно с реакцией отверждения ФФО-2 можно выделить три характерных этапа формирования и разрушения диффузионной зоны. На первом этапе, когда реакция отверждения еще не началась, возникающий концентрационный профиль и устанавливающееся фазовое равновесие в диффузионной зоне соответствуют исходному состоянию компонентов. При температуре 150–180° протяженность этого этапа составляет 2–5 мин. Второй этап связан со снижением скорости массообмена и появлением в диффузионной зоне концентраций с искаженными профилями интерференционных полос, что связано с образованием частиц дисперской фазы каучука в ФФО и ФФО в каучуке. Диаграмма фазового состояния, измеренная на втором этапе, при степени конверсии ФФО-2, равной 40%, представлена на рис. 3. Видно, что отверждение олигомера увеличивает размеры области гетерогенного состояния системы. На последнем, третьем этапе формируется фазовая граница, отделяющая область дисперсных структур эластомера в ФФО от дисперсных структур ФФО в эластомере. Сформировавшийся к этому этапу градиент концентрации не меняется с течением времени, что свидетельствует о заторможенности трансляционной диффузии и, вероятно, связано со стеклованием на этом этапе ФФО.

По концентрационным профилям и перемещению оптической границы были рассчитаны интегральные коэффициенты диффузии, характеризующие кинетику диффузионного смешения бутадиен-нитрильных эластомеров с ФФО в областях диаграмм фазового состояния, соответствующих обра-

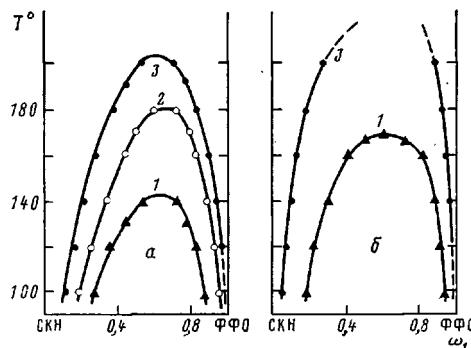


Рис. 3

Рис. 3. Диаграммы состояния систем с ФФО-1 (а) и ФФО-2 (б) и каучуками СКН-18 (1), СКН-26 (2) и СКН-40 (3)

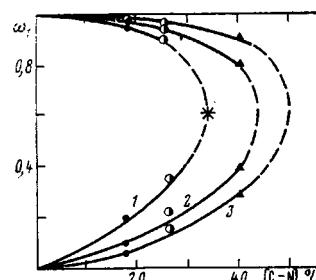


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость взаимной растворимости от содержания групп $C \equiv N$ в бутадиен-нитрильных сополимерах при 150° (1), 120° (2) и 100° (3). Звездочкой обозначено положение критической точки

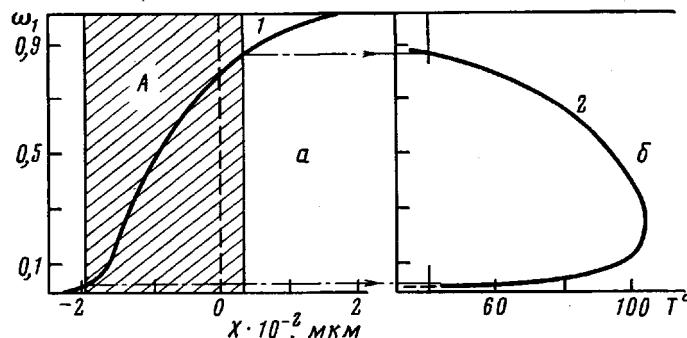


Рис. 5. Распределение концентраций в диффузионной зоне, сформированной при 150° в системе ФФО-1 — СКН-40 (а), и диаграмма фазового состояния этой системы (б). Заштрихована область А, соответствующая фазовому разделению при понижении температуры до 20° . Стрелками указаны составы существующих фаз

зование однофазных растворов. На рис. 6 приведена концентрационная зависимость коэффициента диффузии D для ФФО-1 и ФФО-2 в нитрильных каучуках, включая области концентраций, близких к бинодали. Из этих зависимостей следует, что коэффициенты взаимодиффузии D_v уменьшаются с увеличением концентрации ФФО в эластомерах. Наибольшее изменение они претерпевают вблизи бинодали. Этот эффект подробно описан на целом ряде полимерных систем, например, в работе [6] рассмотрена система ПММА — ПВХ. Он связан с тем, что величина D_v обусловлена двумя параметрами: термодинамическим взаимодействием компонентов и тепловой подвижностью молекул в растворах. Так как

$$D_v \approx D_i^* \cdot \frac{\partial \mu_i}{\partial c_i}$$

(D_i^* — коэффициент самодиффузии i -компонента в растворе, μ_i — химический потенциал, а c_i — концентрация i -компонента), и по мере приближения к бинодали $\partial \mu_i / \partial c_i \rightarrow 0$, то, естественно, что и $D_v \rightarrow 0$.

Различия в коэффициентах диффузии ФФО в эластомеры лежат в пределах одного десятичного порядка. Энергия активации E процесса диффузии ФФО в бутадиен-нитрильные эластомеры зависит от состава сополимеров и увеличивается с ростом содержания в них звеньев акрилонитрила, т. е. с увеличением плотности энергии когезии. По абсолютному значению E близка к энергии активации вязкого течения эластомеров. Для бутадиен-нитрильных каучуков, диффундирующих в ФФО, значения E в первом приближении постоянны и составляют 18–20 ккал/моль.

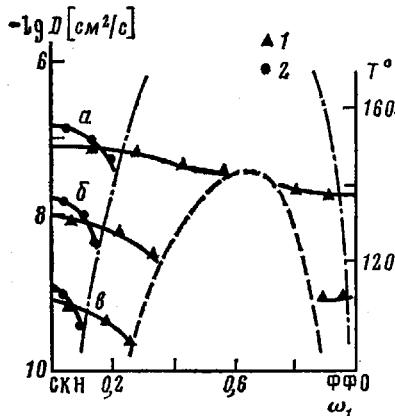


Рис. 6

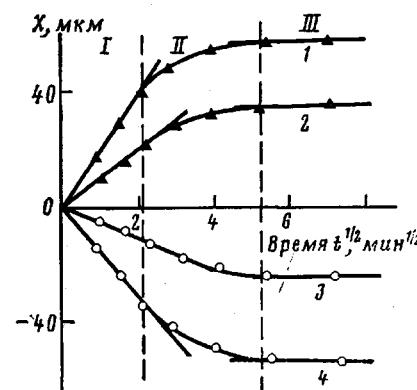


Рис. 7

Рис. 6. Концентрационные зависимости коэффициентов диффузии в системах ФФО-1 - СКН-40 (1), ФФО-1 - СКН-18 (2) при 150° (а), 120° (б) и 100° (в). Штриховая линия - диаграмма состояния системы ФФО-1 - СКН-40; штрихпунктирная линия - диаграмма состояния системы ФФО-1 - СКН-18

Рис. 7. Кинетика перемещения изоконцентрационных плоскостей при 150° в системе ФФО-2 - СКН-40 [ФФО] = 0,05-0,1 (1), 0,15 (2), 0,85 (3), 0,95 (4). I-III - различные стадии процесса

Нами проведено сопоставление коэффициентов диффузии D , полученных из данных интерференционного микрометода и метода ИК-спектроскопии МНПВО (табл. 1). Можно видеть, что последовательность изменения D для каучуков с различным содержанием нитрильных групп, полученных по методу ИК-спектроскопии, иная, чем из данных интерференционного микрометода. Это обусловлено тем, что в первом случае измеряется интегральный коэффициент диффузии, а во втором речь идет о дифференциальном коэффициенте. Поскольку концентрационные зависимости D для диффузии ФФО в СКН-18 и СКН-40 несколько различаются, это находит свое отражение в интегральных значениях D .

Особый интерес представляет кинетика изменения концентрации в диффузационной зоне при реакции отверждения ФФО. На рис. 7 представлены зависимости, характеризующие кинетику перемещения изоконцентрационных плоскостей во времени. Если бы молекулярно-химическое строение диффузанта и полимерной среды в процессе диффузии не менялось, то движение изоконцентрационных плоскостей происходило бы линейно в координатах $X^2 = \alpha D t$, где X — координата плоскости; t — время; α — константа, связанная с концентрацией. Однако в рассматриваемом случае линейность в этих координатах сохраняется только на начальном периоде (стадия I). По мере отверждения ФФО скорость движения изоконцентрационных плоскостей уменьшается (стадия II), а после образования сплошной сетки ФФО концентрационное распределение фиксируется и движение плоскостей прекращается (стадия III). Если абстрагироваться от

Таблица 1

Параметры диффузии в системе ФФО-1 - бутадиен-нитрильные эластомеры

Эластомер	$\bar{D} \cdot 10^6 *$, cm^2/c	$D **$, cm^2/c	Энергия активации процессов диффузии, ккал/моль	
			каучука в ФФО	ФФО в каучук
СКН-18	1,0	8,4	16,8	10,2
СКН-26	1,4	7,2	17,5	11,4
СКН-40	2,0	6,4	18,4	12,0

* Определено методом ИК-спектроскопии МНПВО.

** Рассчитано по движению оптической границы.

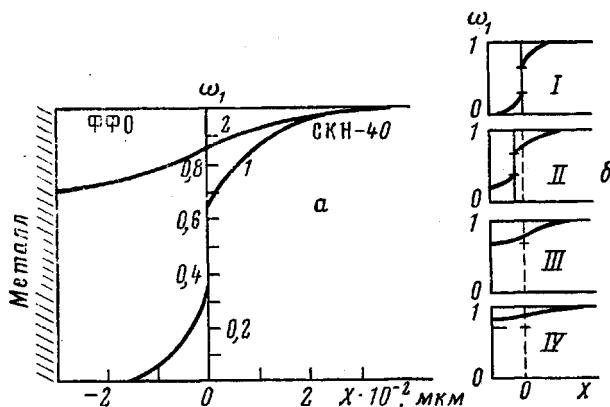


Рис. 8. Распределение концентраций в зоне адгезионного контакта металл – ФФО-2 – СКН-40 для стадий а и б процесса формирования адгезионного контакта при времени дублирования 3–5 мин при 150° (1) или 50 мин при 150° (2). I – начальная стадия; II – насыщение эластомером слоя ФФО; III – установление на границе с металлом предела растворимости каучука в ФФО; IV – изменение предела растворимости

структурных превращений, описанных выше, то можно считать, что отверждение ФФО фиксирует концентрационное распределение, возникающее на стадии диффузионного смешения компонентов.

Таким образом, исследование фазового равновесия и взаимодиффузии в системах ФФО – бутадиен-нитрильные эластомеры показало, что они относятся к частично совместимым системам с верхней критической температурой смешения, процессы взаимодиффузии в которых протекают с большой скоростью.

Представляло интерес проследить за описанными выше закономерностями в адгезионных соединениях, в которых ФФО является адгезивом для крепления к металлу резин из бутадиен-нитрильных каучуков. С точки зрения описания механизма диффузии такая система отличается от модельных только геометрическими размерами, а именно толщиной пленки ФФО, контактирующей с эластомером. Если в диффузионных экспериментах реализуется случай контакта двух полубесконечных сред, то в адгезионном соединении имеет место контакт полубесконечной среды (эластомер) – тело конечных размеров (слой ФФО толщиной 20–40 мкм). Для этих систем исследования проводили методом электронно-зондового рентгеноспектрального микронализма, используя пленки ФФО различной толщины. Режим дублирования соответствовал реальным условиям склейивания.

Типичные концентрационные профили распределения компонентов в диффузионной зоне для систем ФФО-2 – СКН-40 приведены на рис. 8. Можно выделить два крайних случая, для которых концентрационное распределение компонентов различно. Первый случай (рис. 8, кривая 1) реализуется при малых временах дублирования и больших исходных толщинах пленки ФФО. В этом случае концентрационный профиль не достигает поверхности металла и система ведет себя так же, как было описано выше, т. е. имеет место фазовая граница раздела в соответствии с диаграммой состояния. Размеры зоны диффузии достигают нескольких десятков мкм; абсолютные значения коэффициентов диффузии совпадают с приведенными выше. Во втором случае, когда толщина пленки ФФО мала или большие времена дублирования, концентрация каучука в зоне контакта ФФО с металлом изменяется в области растворимости ФФО в каучуке (область за пределами бинодали), при этом концентрация каучука на границе ФФО с металлом непрерывно увеличивается с ростом времени дублирования. В этом случае фазовая граница раздела в диффузионной зоне отсутствует, а распределение концентрации описывается непрерывной кривой, уравнение которой: $c = c_0(1 - \operatorname{erf} Z)$, где $\operatorname{erf} Z$ – табулированные значения интеграла Гаусса, $Z = X/\sqrt{Dt}$, X – координата диффузии; t – время;

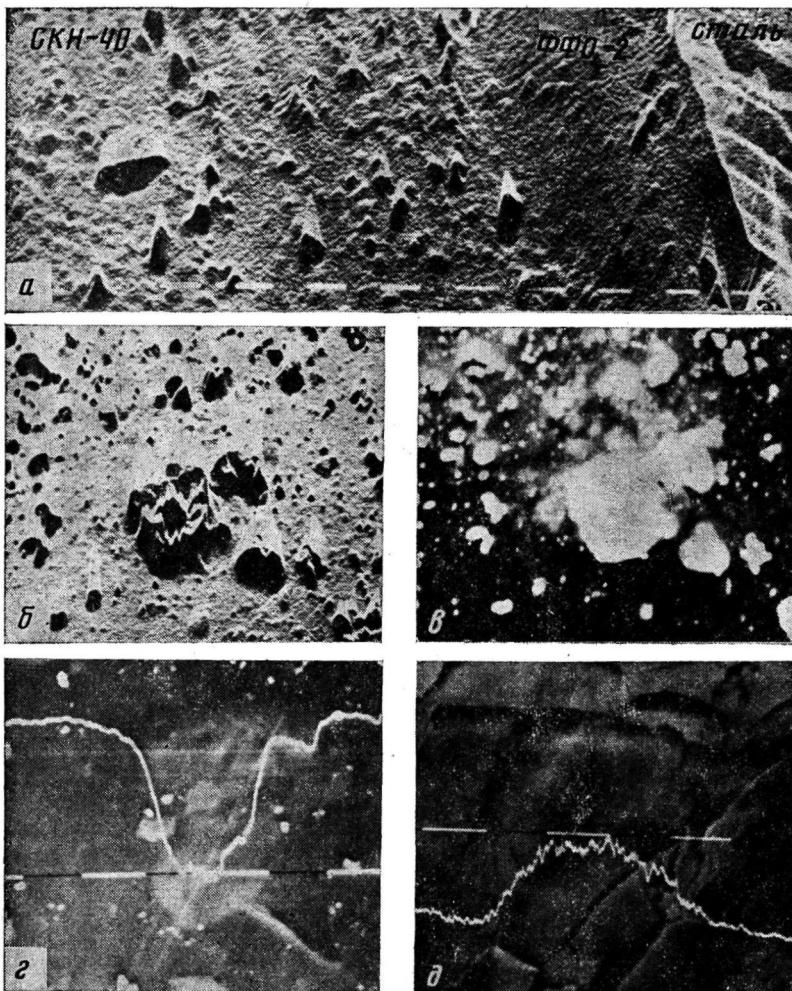


Рис. 9. Структура диффузионной зоны в реальной системе СКН-40 – ФФО-2 – сталь. Морфология поверхности среза всей зоны адгезионного контакта после травления (a), детализировка области (b, e), распределение контрастирующего агента Вг в матрице и частице дисперсной фазы для ФФО-2 в СКН-40 (e) или СКН-40 в ФФО-2 (d). Идентификация по K_{α} -линии характеристического излучения Вг. Микрофотографии участка поверхности в режимах Y -модуляции (a, b) и вторичных электронов (c–d)

D — коэффициент диффузии. При промежуточных значениях времени и толщины пленки ФФО распределение концентрации в диффузионной зоне может приобретать характер, схематично показанный на рис. 8. В пределах этой зоны, как видно из рисунка, успевают реализоваться все фазовые состояния, описанные выше.

Сопоставление электронно-микроскопических картин, полученных с различных участков адгезионного соединения, показывает, что в области, соответствующей раствору ФФО в эластомерной матрице, происходит выделение части олигомера в отдельную фазу вследствие снижения его растворимости в каучуке в процессе отверждения ФФО. Каучук, продиффундировавший в kleевую пленку, также частично выделяется в отдельную фазу. Идентификация фаз была проведена методом электронно-зондового рентгеноспектрального микронализма (рис. 9). Численная обработка электронных микрофотографий показала, что наиболее вероятный размер частиц ФФО в каучуке изменяется от 0,1 до 1,5 мкм, а каучука в ФФО от 0,1 до 0,5 мкм.

Описанные выше закономерности находят свое отражение в изменении прочности адгезионных соединений эластомеров с металлами, полученных

Таблица 2

**Прочность резинометаллических адгезионных соединений,
полученных с помощью ФФО-2**

Эластомер	Сопротивление отрыву, МПа	Сопротивление отслаиванию, кН/м	Характер разрушения
СКН-18	35	1,0	По границе адгезив – резина
СКН-26	70	>20,0	По резине
СКН-40	80	>20,0	То же
СКИ-3	24	0,8	По границе адгезив – резина
СКЭПТ	8	0,1	То же

с помощью ФФО. Результаты измерения прочности адгезионных соединений приведены в табл. 2. Видно, что адгезионные соединения с металлом резин на основе СКИ-3 и СКЭПТ имеют низкую прочность, а характер разрушения образцов свидетельствует о распределении трещины вдоль границы раздела ФФО — неполярный каучук. Для бутадиен-нитрильных каучуков аналогичная ситуация наблюдается только в случае дублирования их с предварительно отверженной на металле пленкой ФФО, т. е. в условиях, когда диффузионная зона смешения компонентов отсутствует. При наличии диффузионной зоны прочность адгезионных соединений достигает когезионной прочности резины, трещина распределяется по фазе эластомера. Точная локализация трещины относительно концентрационного профиля показывает, что она располагается в зоне между чистым каучуком и каучуком, содержащим частицы дисперсной фазы отверженного ФФО. Этот эффект особенно ярко проявляется в адгезионных соединениях резин из СКН-26 и СКН-40 и в меньшей степени для резин из СКН-18. В последнем случае при различных временах дублирования в зоне адгезионного контакта наблюдали фазовую границу раздела, а доля выделившихся фаз существенно меньше, чем в случае СКН-26 и СКН-40. В этом случае разрушение происходило по границе раздела ФФО — СКН-18.

Полученные результаты позволяют предложить следующий механизм формирования адгезионного соединения в системах с реакционноспособными компонентами, когда наблюдается их частичная совместимость. Вначале через исходную границу раздела ФФО — эластомер происходит процесс взаимодиффузии компонентов и по обе стороны от нее образуются стабильные растворы с непрерывным изменением концентрации по диффузионной зоне. Этот процесс диффузионного обмена и роста размеров диффузионной зоны продолжается до тех пор, пока концентрация каучука в пленке адгезива и ФФО в эластомерной матрице не достигнут равновесного значения, соответствующего их взаимной растворимости. Если при этом не начинается реакция отверждения ФФО, то граница раздела, отделяющая пленку набухшего в каучуке ФФО от чистого каучука, перемещается к поверхности металлического субстрата, т. е. происходит растворение пленки адгезива в субстрате. Этот процесс может продолжаться до тех пор, пока концентрация каучука в ФФО не достигнет предела растворимости. В этом случае поверхностная концентрация ФФО на границе адгезив — металл будет уменьшаться в соответствии с кинетикой растворения тела конечных размеров в бесконечной среде. Очевидно на этой стадии уменьшение концентрации ФФО вблизи поверхности металла может привести в конечном итоге к падению адгезионной прочности. На эту стадию диффузионного механизма растворения адгезива и субстрата в реальных условиях накладывается реакция отверждения ФФО, которая приостанавливает процесс массообмена и приводит к постепенному отслаиванию в диффузионной зоне. На практике формирование адгезионного соединения происходит в процессе вулканизации резины, т. е. режим термического отжига определяется временем и температурой вулканизации системы.

Для регулирования кинетики формирования адгезионного соединения можно воспользоваться также изменением скорости отверждения ФФО в зависимости от содержания в нем отверждающего агента. Экстремальный

ход зависимости прочности адгезионных соединений от количества отвердителя в ФФО объясняется тем, что при низкой скорости отверждения большая часть адгезива продиффундировала в резину, что снизило адгезию на границе с металлом и прочность всего соединения. Разрушение в этом случае происходит по границе адгезив — металл. При высокой скорости отверждения ФФО размеры диффузационной зоны малы либо кинетика фазовых превращений заторможена.

Таким образом, проведенные исследования показывают, что в изученных системах при объяснении адгезионной прочности нельзя пользоваться представлениями существующих теорий адгезии. По нашему мнению, диффузационные процессы в зоне адгезионного контакта создают условия для реализации фазовых превращений, в результате которых формируется оптимальная структура, обеспечивающая необходимую прочность адгезионного контакта.

Так как частицы дисперсной фазы ФФО в эластомере и эластомер представляют собой пространственно-сплитые полимеры, возникающую структуру можно отнести к взаимопроникающим полимерным сеткам.

Можно полагать, что в каучуке из-за присутствия в нем фазы ФФО происходит дисперсионное усиление диффузационной зоны, чем объясняется смещение границы разрушения в область эластомера. Наличие эластичной фазы каучука в kleевой пленке также положительно влияет на прочностные и деформационные свойства адгезива.

ЛИТЕРАТУРА

1. Запорожская Е. А., Гинзбург Л. В., Донцов А. А. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 6, с. 1222.
2. Запорожская Е. А., Гинзбург Л. В., Донцов А. А., Романова Т. В., Фомин А. Г. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 7, с. 1547.
3. Запорожская Е. А., Гинзбург Л. В., Донцов А. А. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 2, с. 371.
4. Малкин А. Я., Чалых А. Е. Диффузия и вязкость полимеров. М.: Химия, 1980, с. 201.
5. Пшеницына В. П., Шабадаш А. Н. В кн.: Пластические массы. М.: Химия, 1975, с. 199.
6. Чалых А. Е., Сапожникова И. Н., Алиев А. Д. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 7, с. 1664.

Институт физической химии АН СССР
Научно-исследовательский институт
резиновой промышленности

Поступила в редакцию
27.X.1982

INFLUENCE OF DIFFUSION AND PHASE EQUILIBRIUM IN ELASTOMER — PHENOLFORMALDEHYDE OLIGOMER SYSTEMS ON THE STRENGTH OF ADHESIONAL COMPOUNDS

*Chalykh A. Ye., Zaporozhskaya Ye. A., Rubtsov A. Ye.,
Ginzburg L. V., Dontsov A. A.*

Summary

The processes of mutual diffusion and phase transformations in phenolformaldehyde oligomer (PFO) — elastomer systems have been studied on various stages of cure of PFO during formation of adhesional compounds. The components distribution in a zone of adhesional contact was determined. The cure of PFO was shown to fix the concentrational distribution on the stage of diffusional mixing of components. By the method of electron-probe X-ray spectral microanalysis of the zone of adhesional contact of PFO with butadiene-nitrile elastomers the proceeding of phase transformation in this zone was shown and as a result the formation of the structure providing the adhesional strength was observed. The mechanism of formation of adhesional compounds of partially compatible components was proposed.