

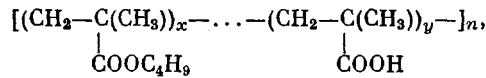
**ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРОВ
НА ИНТЕНСИВНОСТЬ ЭМИССИОННЫХ ПРОЦЕССОВ,
НАБЛЮДАЕМЫХ ПРИ НАРУШЕНИИ ИХ АДГЕЗИОННОЙ СВЯЗИ
СО СТЕКЛОМ**

*Андреев В. К., Липсон А. Г., Шабанова С. А.,
Клюев В. А., Топоров Ю. П.*

Известно, что процессы нарушения адгезионных связей между твердыми поверхностями сопровождаются рядом электрофизических явлений [1]: на воздухе — газовым разрядом [2], в условиях вакуума — эмиссией ионов [3] и электронов высоких энергий [4], а также излучением рентгеновских фотонов [5]. Первопричина этих так называемых механоэмиссионных явлений — электрический заряд поверхностей, образующихся при разрыве адгезионных связей. В свою очередь заряд является следствием разрушения двойного электрического слоя, неизбежно возникающего на межфазной поверхности контакта в результате донорно-акцепторных взаимодействий, в том числе химических реакций, сопровождающихся появлением существенной асимметрии в электронной плотности по отношению к границе раздела. Поэтому интенсивность механоэмиссионных процессов определяется плотностью двойного электрического слоя и может служить количественной мерой интенсивности донорно-акцепторных взаимодействий на границе раздела.

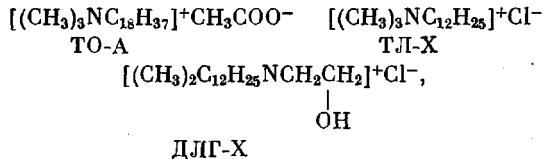
Задача настоящей работы — изучение влияния химического модифицирования материалов полимерных пленок на интенсивность механоэмиссионных процессов при отрыве их от твердой поверхности.

В качестве объектов исследования использовали адгезионные соединения пленок на основе сополимера марки БМК-5 с подложками из стекла. Полимер имеет следующее строение:



где $x:y=95:5$.

Подложки были изготовлены в виде пластин 30×15 мм². Пленки на поверхности стекла получали наливом 20%-ного раствора БМК-5 в бутилацетате с последующим испарением растворителя в течение 2 ч при 100°. Затем образцы выдерживали 24 ч в вакууме. Модификаторами являлись четвертичные аммониевые соли, различающиеся видом аниона и заместителями при атоме азота,



которые вводили в полимер в виде раствора в пропиловом спирте.

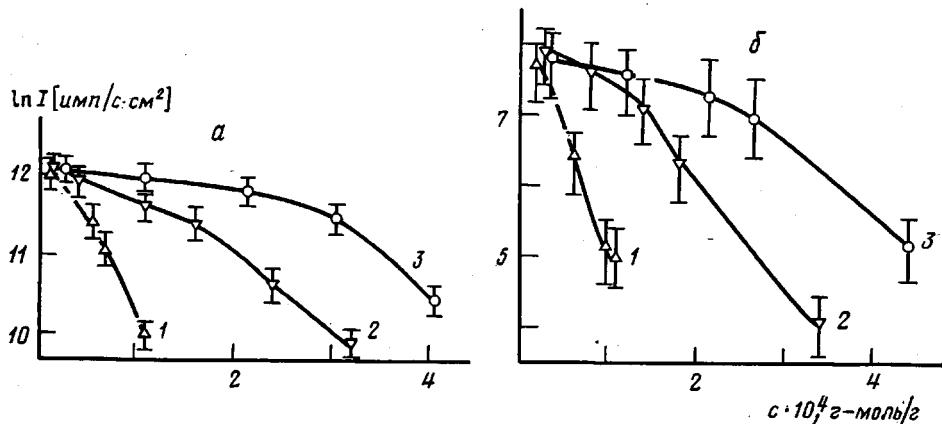
Эмиссию электронов и рентгеновское излучение наблюдали в вакууме порядка 10^{-5} мм рт. ст. при отрыве полоски полимера от поверхности стекла. Для осуществления отрыва пленку полимера армировали тканью.

Размеры пленки составляли 18×15 мм², толщина 0,2 мм. Разрушение адгезионного контакта и регистрацию эмиссии электромов с помощью вторично-электронного умножителя ВЭУ-6, а рентгеновского излучения пропорциональным счетчиком типа СИ-6Р проводили по методике, описанной в работах [1, 5]. Скорость приложения расслаивающей нагрузки составляла 1 см/с.

Во всех случаях при разрушении адгезионного контакта наблюдается как эмиссия электронов высоких энергий, так и рентгеновское излучение. Однако если рентгеновское излучение возникает только в момент разру-

шения контакта, то эмиссия электронов — как в момент отслаивания, так и после его прекращения. В данном случае эмиссию электронов наблюдали с отрицательно заряженной поверхности стекла.

Полученные результаты представлены на рисунке, из которого видно, что зависимости интенсивности эмиссии электронов и рентгеновского излучения при разрушении адгезионного контакта модифицированных пленок от концентрации модификаторов имеют одинаковый характер. Это еще



Зависимости интенсивности потоков рентгеновского излучения (а) и эмиссии электронов высокой энергии (б) при разрушении адгезионной связи модифицированных пленок БМК-5 и стекла от содержания с модификатором ДЛГ-Х (1), ТЛ-Х (2) и ТО-А (3)

раз подтверждает, что оба явления взаимосвязаны, и рентгеновское излучение является следствием торможения электронов, энергия которых — функция величины электрического заряда ДЭС, образующегося в зоне разрушения адгезионного контакта и ответственного за появление электрической составляющей адгезионного взаимодействия.

Величины интенсивности эмиссии электронов и рентгеновского излучения уменьшаются с увеличением содержания четвертичных аммониевых солей в пленке. На всех представленных зависимостях наблюдаются два участка, где введение модификаторов проявляется в изменении исследуемых параметров в различной мере. При этом протяженность и крутизна наклона начального участка определяются природой вводимого модификатора.

Если считать, что эмиссия электронов высоких энергий происходит по автоэлектронному механизму, то для протекания ее необходимо присутствие на поверхности заряженных центров, напряженность поля у которых должна быть достаточной для вырыва электронов в вакуум. Поскольку во всех изученных случаях нарушения адгезионных связей эмитирующей поверхностью является поверхность стекла, можно предположить, что обнаруженная зависимость интенсивности от концентрации модификатора объясняется изменением числа эмиссионно-активных участков на поверхности стекла, образующихся после нарушения адгезионной связи.

В качестве подтверждения этого предположения рассмотрим химическое состояние исследуемых модифицированных пленок. В работе [6] отмечалось, что увеличение содержания метакриловой кислоты в сополимерах приводило к возрастанию прочности адгезионной связи этих сополимеров со стеклом. Используя аналогичный ряд сополимеров, установили также влияние числа карбоксильных групп (содержание метакриловой кислоты) на величину потока эмиссии электронов высоких энергий [1, 7]. Следовательно, можно с уверенностью говорить, что адгезионно-активными группами в исследуемом сополимере БМК-5 являются карбоксильные

группы связанный метакриловой кислоты. Наличие гидроксильных групп в стекле предполагает возможность образования адгезионной связи с карбоксилсодержащим сополимером по механизму водородной связи, причем стекло является протонодонором, так как при отрыве пленки сополимера от стекла на последнем наблюдался отрицательный остаточный заряд.

Снижение интенсивности эмиссии и излучения при введении модификаторов в БМК-5 указывает на то, что уменьшается количество адгезионно-активных групп. Очевидно, это обусловлено взаимодействием молекул модификатора с карбоксильными группами макромолекул сополимера, что исключает возможность взаимодействия карбоксильных групп полимера с гидроксильными группами стеклянной подложки.

Методом ИК-спектроскопии было обнаружено химическое взаимодействие ТО-А и слабое взаимодействие ТЛ-Х и ДЛГ-Х с метакриловой кислотой — одним из мономеров исследуемого полимера. Химический характер взаимодействия рассмотренных солей аммония с полимером подтвержден методом кондуктометрии растворов в бутилацетате.

Избыток модификаторов обеспечивает резкое снижение адгезионного взаимодействия и на втором участке: зависимости, представленные на рисунке, имеют больший наклон. Вероятно, это обусловлено образованием между полимером и подложкой прослойки модификатора, имеющего слабую адгезию к стеклу. Такая прослойка появляется при тем меньших концентрациях, чем слабее сила взаимодействия модификатора с полимером.

Авторы выражают глубокую благодарность Б. В. Дерягину и С. Н. Толстой за постоянное внимание к работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дерягин Б. В., Кротова Н. А., Смилга В. П. Адгезия твердых тел. М.: Наука, 1964, с. 322.
2. Карасев В. В., Кротова Н. А., Дерягин Б. В. Докл. АН СССР, 1953, т. 89, № 1, с. 109.
3. Dickinson J. T., Donaldson E. E., Park M. K. J. Mater. Sci., 1981, v. 16, № 10, p. 2897.
4. Карасев В. В., Кротова Н. А., Дерягин Б. В. Докл. АН СССР, 1953, т. 88, № 5, с. 777.
5. Анисимова В. И., Клюев В. А., Владыкина Т. Н., Кротова Н. А., Топоров Ю. П., Дерягин Б. В. Докл АН СССР, 1977, т. 233, № 1, с. 140.
6. Кротова Н. А., Топоров Ю. П. В кн.: Исследования в области поверхностных сил. М.: Наука, 1964, с. 338.
7. Поляков А. М., Кротова Н. А. В кн.: Исследования в области поверхностных сил. М.: Наука, 1967, с. 461.

Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
14.V.1984

УДК 541.64 : 535.44

ОДНОМЕРНАЯ ДИФРАКЦИЯ В ОРИЕНТИРОВАННОМ ПОЛИЭТИЛЕНЕ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Чвалун С. Н., Щирец В. С., Зубов Ю. А.,
Бакеев Н. Ф.

Согласно известной [1, 2] схеме строения, высокоориентированные волокна и пленки линейного ПЭ содержат в аморфных областях большое количество выпрямленных проходных макромолекул. Такие проходные макромолекулы в транс-конформации вместе с цепями, входящими в кристаллиты, могут образовывать протяженные линейные системы, продольный размер которых заметно превышает величину большого периода. Су-