

УДК 541.64:543.422.27

ЭПР-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АДГЕЗИОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИМЕРОВ

Смургов В. А., Деликатная И. О., Савкин В. Г.

Методом ЭПР-спектроскопии с использованием парамагнитного зонда исследованы закономерности изменения сегментальной подвижности и энергетического состояния граничных слоев полимеров в различных условиях контактного взаимодействия. В зависимости от свойств материалов действие сопряженной поверхности может вызвать как затормаживание молекулярных колебаний в граничных слоях, так и их интенсификацию.

При разработке и создании композиционных материалов, покрытий, смазочных сред, при трении твердых тел большое значение имеет адгезионное взаимодействие контактирующих поверхностей. В настоящее время при объяснении механизма адгезии широкое распространение получил молекулярно-кинетический подход, в котором важная роль в адгезии отводится действию молекулярных поверхностных сил и кинетической подвижности молекул на границах раздела [1–6].

Важную роль в механизме адгезионного взаимодействия полимеров имеют гибкость и подвижность молекулярных цепей, определяющие во многом закономерности формирования адгезионного контакта, его площадь, величину зазора между контактирующими поверхностями, и соответственно, интенсивность молекулярного взаимодействия. При контактировании поверхностей под влиянием поверхностных сил и адгезионного взаимодействия молекулярная подвижность в граничных слоях полимеров [8–11], как и их диэлектрические свойства [5, 12, 13], существенно изменяется.

В связи с этим цель настоящей работы – изучение молекулярной подвижности в полимерных материалах, характера и степени ее изменений в граничных слоях при контактировании поверхностей, влияния этих изменений на механизм и характеристики адгезионного взаимодействия.

Молекулярную подвижность в полимерах изучали методом радиоспектроскопии ЭПР с применением парамагнитного зонда [14, 15].

Исследования проводили на тонких (3–15 мкм) пленках сополимера тетрафторэтилена с винилиденфторидом Ф-42 (ТУ 6-05-1442-77), контактирующих с твердыми поверхностями. Пленки Ф-42 для исследований готовили осаждением из 7%-ного раствора в ацетоне на ПЭ-подложках. В раствор был введен стабильный радикал – 2,2,6,6-тетраметил-4-оксииперидин-1-оксил с таким расчетом, чтобы его концентрация в готовых пленках составляла 10^{16} – 10^{17} спин/см³. После испарения растворителя пленки Ф-42 отслаивали от подложек и выдерживали 5–6 сут для стабилизации структуры и свойств.

Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре РЭ-1306 в интервале 290–450 К (заданную температуру поддерживали с точностью ± 2 К). Расчет времени корреляции τ проводили для той температурной области, в которой вращательные движения радикала являются быстрыми (верхняя граница соответствует $\tau = 2 \cdot 10^{-9}$ с) и спектры ЭПР представляют собой хорошо разрешенные триплеты. В этом случае τ рассчитывали по формуле [15]

$$\tau = 6,65 \cdot \Delta H_+ (\sqrt{I_+/I_-} - 1) \cdot 10^{-10} \text{ с},$$

где ΔH_+ – ширина компоненты спектра, расположенной в слабом поле; I_+ , I_- – интенсивности крайних компонент спектра в слабом и сильном полях соответственно. Ошибка определения τ не превышала 11%.

Рис. 1. Спектры ЭПР нитроксильного радикала в пленках Ф-42 в свободном состоянии (1) и при контакте с ПП (2) или ПК-4 (3). $T=293$ К

Рис. 2. Температурные зависимости времени корреляции радикала в исходных пленках Ф-42 (1), ПП (4), ПК-4 (5) и пленках Ф-42 при свободном (2, 3) и адгезионном (2', 3') контактах с пленками ПП (2, 2') и ПК-4 (3, 3')

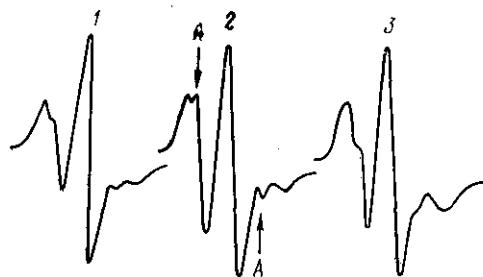


Рис. 1

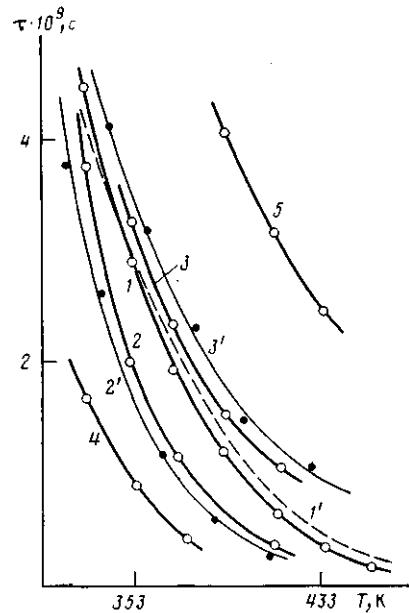


Рис. 2

Было показано (рис. 1), что спектры ЭПР стабильного радикала, находящегося в пленке Ф-42 (толщиной 5–7 мкм), приведенной в плотный контакт с твердой поверхностью пленочных (толщиной 80–100 мкм) образцов из ПП и ПА марки ПК-4, претерпевают существенные изменения. При этом в спектре пленки Ф-42, приведенной в контакт с ПП-подложкой, отчетливо регистрируется компонента (A) быстрого вращения радикала, в то время как при контакте пленки с ПК-4 быстрая составляющая выражена значительно слабее.

Температурные зависимости τ радикала в пленке Ф-42 (рис. 2) свидетельствуют о том, что контактное взаимодействие с твердыми подложками вызывает в пленке изменение сегментальной подвижности макромолекул: молекулярная подвижность (по отношению к свободному состоянию) выше в пленке, контактирующей с ПП, и существенно снижена в пленке, контактирующей с ПК-4.

Анализ температурных зависимостей времени корреляции радикала в подложках (рис. 2, кривые 4, 5) показывает, что характер изменения молекулярной подвижности в пленке Ф-42 при ее контакте с подложкой зависит от соотношения между молекулярной подвижностью в свободной пленке Ф-42 и подвижностью макромолекул в материале подложки. Конталирование, например, с ПК-4 (относительно низкая молекулярная подвижность), привело к снижению подвижности макромолекул в пленке Ф-42; контактирование с ПП-подложкой (относительно высокая молекулярная подвижность) – к росту подвижности. При нарушении контакта (отделение пленок Ф-42 от подложек) интенсивность молекулярных движений в них восстанавливается и достигает исходных значений (рис. 2, штриховая линия).

Пленки-подложки после отделения пленок Ф-42 были повторно помечены в резонатор радиоспектрометра с целью определения присутствия в них радикала, диффундировавшего из пленок Ф-42 в процессе эксперимента, что могло бы повлиять на результаты измерений и их объяснение. В исследованном диапазоне 293–413 К следов радикала в подложках обнаружено не было.

Температурные зависимости времени корреляции радикала в пленках Ф-42 имеют экспоненциальный характер (рис. 2) и описываются уравнением Аррениуса. По экспериментальным данным можно найти значения входящих в это уравнение предэкспоненциального множителя τ_0 и параметра E_a , определяемого [16] как эффективная энергия активации сег-

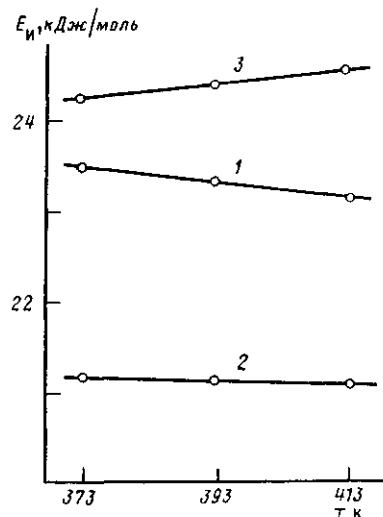


Рис. 3

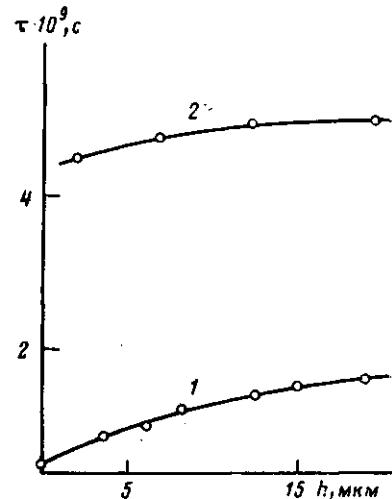


Рис. 4

Рис. 3. Температурная зависимость истинной энергии активации в пленках Ф-42 в свободном состоянии (1) и при контакте с ПП (2) или ПК-4 (3)

Рис. 4. Зависимость времени корреляции радикала в ПЭ-подложке от толщины h сформированной на ней пленки Ф-42 (1) и в пленке Ф-42 от ее толщины (2). 333 К

ментальных движений в полимере. Считают [16], однако, что вычисляемая таким образом энергия активации не имеет явного физического смысла и ее изменения, по-видимому, не могут быть использованы в качестве энергетической характеристики процессов, происходящих в поверхностных слоях.

В связи с этим для анализа изменений энергетического состояния макромолекул в пленках Ф-42 были использованы значения истинной энергии активации, которую определяли, приняв значения предэкспоненты $\tau_0 = 1 \cdot 10^{-12}$ с [17]. Температурные зависимости истинной энергии активации сегментальных движений в пленках Ф-42, находящихся в различных условиях контактирования (рис. 3), свидетельствуют, что при контакте с ПП-подложкой интенсификация молекулярных движений в пленке Ф-42 сопровождается снижением энергии активации сегментальных движений, при контактировании с ПК-4 происходит затормаживание молекулярных движений, энергия активации при этом возрастает. Степень влияния подложки на энергетическое состояние макромолекул в пленках Ф-42 зависит, как видно из рисунка, от температуры и, в частности, влияние подложки ПК-4 усиливается с ростом температуры, а влияние ПП-подложки — ослабевает.

Для сравнения в работе был рассмотрен другой тип контакта. Изучали молекулярную подвижность в пленках Ф-42, сформированных из раствора непосредственно на подложках ПП и ПК-4 и адгезионно взаимодействующих с ними.

Измерение τ стабильного радикала в пленках Ф-42 показало, что характер изменения молекулярной подвижности в этих условиях контактирования соответствует тому, который наблюдали для свободного контакта (рис. 2), т. е. при контакте с ПП-подложкой молекулярные движения интенсифицируются (время корреляции уменьшается), при контакте с ПК-4 — затормаживается. Изменение времени корреляции в данном случае однако несколько больше, что может быть вызвано как более плотным контактом пленок с подложками, так и влиянием внутренних напряжений, развивающихся в пленках в условиях адгезионного контакта. В адгезионных соединениях полимерная подложка — пленка наблюдается, как показали опыты, взаимное влияние поверхностей, а именно, одновременное изменение молекулярной подвижности и энергетического состояния макромолекул как в нанесенной пленке, так и в материале под-

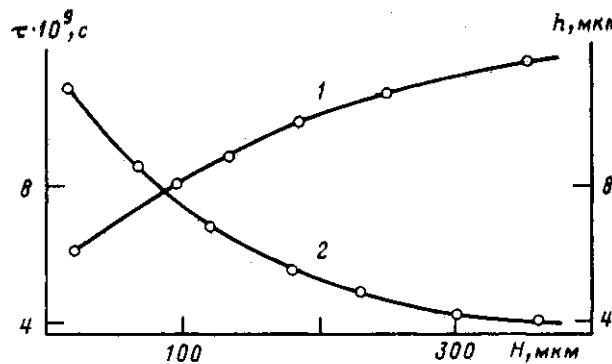


Рис. 5. Влияние толщины H -подложки ПП на время корреляции в ней (1) и на толщину h сформированной на подложке пленки Ф-42 (2). 303 К

ложки. При этом, если подложка вызывает интенсификацию молекулярных движений в пленке, то действие поверхности пленки обусловливает в граничном слое подложки их затормаживание, и наоборот, т. е. в процессе контактного взаимодействия в граничных слоях полимеров обнаруживается стремление к выравниванию интенсивностей молекулярных движений.

Так, наблюдали затормаживание молекулярных движений в ПЭ-подложке толщиной 50 мкм при нанесении на ее поверхность пленок Ф-42 (рис. 4) (в этих опытах радикал был введен в ПЭ-подложку из газовой фазы, пленки Ф-42 радикала не содержали). Снижение молекулярной подвижности в ПЭ-подложке было при этом тем значительнее, чем толще сформирована пленка Ф-42. Связано это, по-видимому, с внутренними напряжениями, возрастающими при увеличении толщины пленки, и с замедлением в ней с ростом толщины молекулярных колебаний. Снижение подвижности макромолекул с ростом толщины пленок (от 20 до 200 мкм) было показано ранее [11, 18] на примере пленок ПЭ и ПП. Для пленок Ф-42 эта зависимость приведена на рис. 4.

Изменение молекулярной подвижности в пленках полимеров с их толщиной, очевидно, может быть причиной масштабного эффекта, наблюдающегося, например, для их механических свойств [19]. Следует ожидать, что это будет отражаться и на других свойствах полимерных пленок, в частности адгезионных.

В этой связи были изучены закономерности формирования пленок Ф-42 на полимерных подложках различной толщины. Пленки формировали, погружая подложки в раствор Ф-42 с обеспечением в последующем его свободного стекания с подложки при комнатной температуре. В качестве подложек в данных опытах были использованы пленки, отпрессованные из ПЭ (марки П-40-70) и ПП (марки ПП-5).

Исследование показало, что с увеличением толщины подложки (в диапазоне 50–400 мкм) толщина сформированных пленок Ф-42 уменьшается (рис. 5). Толщину пленок оценивали с помощью ИК-спектроскопии двумя различными способами: путем измерения оптической плотности отслоенных от подложек пленок Ф-42 и дифференциальным методом – неотслоенных пленок по полосе поглощения в Ф-42, выбранной в области прозрачности подложек. Ошибка измерения составляла $\pm 0,7$ мкм.

Увеличение толщины подложки и снижение в ней молекулярной подвижности обусловливает, таким образом, уменьшение толщины сформированной на ней из раствора пленки Ф-42. Иначе говоря, подложки с пониженной молекулярной подвижностью создают более благоприятные условия для стекания (сползания) раствора и способствуют формированию на них более тонких полимерных пленок. Так как скорость сползания раствора с подложки связана с интенсивностью их молекулярного взаимодействия [20], можно сделать заключение о том, что чем толще

подложка и чем ниже в ней молекулярная подвижность, тем слабее ее молекулярное взаимодействие с раствором.

Подобные закономерности наблюдали также при изучении, например, кинетики образования слоев фрикционного переноса при трении полимеров [21]. В частности, толщина образующегося перенесенного слоя ПТФЭ при его трении по пленке ПЭ уменьшалась с 0,25–0,30 до 0,05–0,07 мкм при увеличении толщины пленки от 30 до 250 мкм.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Воюцкий С. С.* Аутогезия и адгезия высокополимеров. М., 1960. 244 с.
2. *Берлин А. А., Басин В. Е.* Основы адгезии полимеров. М., 1969. 320 с.
3. *Вакула В. Й., Притыкин Л. М.* Физическая химия адгезии полимеров М., 1984. 222 с.
4. *Бартенев Г. М., Лаврентьев В. В.* Трение и износ полимеров. Л., 1972. 240 с.
5. *Дерягин Б. В., Чураев Н. В., Муллер В. М.* Поверхностные силы. М., 1985. 400 с.
6. *Айнбандер С. Б., Логинова А. Я.* // Механика полимеров. 1976. № 5. С. 831.
7. *Белый В. А., Свириденок А. И., Смуругов В. А.* // Поверхность. Физика, химия, механика. 1986. № 3. С. 130.
8. *Малинский Ю. М., Эпельбаум И. В., Титова Н. М., Каргин В. А.* // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. № 4. С. 786.
9. *Султанаев Р. М., Хозин В. Г., Воскресенский В. А., Гуренков М. С.* // Высокомолек. соед. Б. 1975. Т. 17. № 11. С. 856.
10. *Липатов Ю. С., Филипович А. Ю., Веселовский Р. А.* // Докл. АН СССР. 1984. Т. 275. № 1. С. 118.
11. *Савкин В. Г., Смуругов В. А., Деликатная И. О.* // Докл. АН БССР. 1984. Т. 28. № 4. С. 340.
12. *Дерягин Б. В.* // Поверхностные силы в тонких пленках и устойчивость коллоидов. М., 1975. С. 5.
13. *Базарон У. Б., Дерягин Б. В., Булгадаев А. В.* // Исследования в области поверхностных сил. М., 1967. С. 43.
14. *Стрюков В. Б., Розанцев Э. Г.* // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. № 3. С. 626.
15. *Кузнецов А. Н.* Метод спирального зонда. М., 1976. 212 с.
16. *Вассерман А. М., Коварский А. Л., Нейман М. Б., Бучаченко А. Л.* // Высокомолекулярные соединения. Тр. Института химической физики АН СССР. 1970. С. 295.
17. *Лебедев Я. С., Цветков Ю. Д., Воеводский В. В.* // Кинетика и катализ. 1960. Т. 1. № 4. С. 496.
18. *Белый В. А., Савкин В. Г., Свириденок А. И., Смуругов В. А., Смирнов В. В.* // Термодинамические и структурные свойства граничных слоев полимеров. Киев, 1976. С. 117.
19. *Александров В. Н., Богданова Л. М., Найдовская В. И., Тарасов А. И., Иржак В. И., Розенберг Б. А.* // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 12. С. 914.
20. *Зимон А. Д.* Адгезия жидкости и смачивание. М., 1974. 414 с.
21. *Савкин В. Г., Смуругов В. А.* // Трение и износ. 1983. Т. 4. № 1. С. 34.

Институт механики металлокомпозиционных
систем АН БССР

Поступила в редакцию
4.VII.1987

ESR-SPECTROSCOPIC STUDY OF ADHESIONAL INTERACTION OF POLYMERS

Smurugov V. A., Delikatnaya I. O., Savkin V. G.

Summary

The regularity of change of the segmental mobility and energetic state of the boundary layers of polymers in various conditions of contact interaction have been studied by ESR-spectroscopy method using the paramagnetic probe. Depending on the material properties the conjugated surface action can result both in retardation and in promotion of molecular vibrations in the interphase.