

В. В. ЛАВРЕНТЬЕВ, М. М. ГОРШКОВ, В. Л. ВАКУЛА

О СВОЙСТВАХ ПЕРЕХОДНЫХ СЛОЕВ ЭЛАСТОМЕРОВ

(Представлено академиком К. А. Андриановым 26 VII 1973)

Известно ⁽¹⁾, что свойства композиционных полимерных материалов во многом зависят от структуры и свойств слоев полимера, непосредственно прилегающих к поверхности твердой подложки, т. е. от структуры и свойств так называемых переходных слоев. В частности, свойствами этих слоев определяется формирование прочного адгезионного соединения. Свойства и структура переходных слоев полимеров отличаются от объемных и зависят от природы поверхности твердого тела, в контакте с которым находится данный полимер ⁽²⁻⁵⁾.

Наличие переходных слоев полимера продемонстрировано в целом ряде работ ⁽¹⁻⁶⁾, однако суждения о их наличии и свойствах основывались на результатах изучения, как правило, свойств наполненных полимерных систем. Имеющиеся же прямые доказательства ⁽⁵⁾ получены микроскопическим методом и не позволяют судить о свойствах граничных слоев.

Целью данной работы было прямое измерение протяженности и плотности переходных слоев различных эластомеров, находящихся в контакте с поверхностью твердого тела и воздухом, а также исследование изменения этих свойств под действием внешних факторов (продолжительности и

Таблица 1

Равновесные значения толщины и показателей преломления переходных слоев эластомеров при 18°

Эластомер	Показатель преломления эластомера в объеме, n_0	Переходный слой на границе раздела эластомер — стекло		Переходный слой на границе раздела эластомер — воздух	
		$d_c, \text{Å}$	n_c	$d_B, \text{Å}$	n_B
НК	1,5228	100 ± 10	1,537	190 ± 10	1,037
СКН-18	1,5224	100 ± 10	1,537	220 ± 10	1,036
СКН-26	1,5220	100 ± 10	1,536	260 ± 15	1,036
СКН-40	1,5215	100 ± 10	1,536	380 ± 15	1,036

температуры контакта). Кроме того, в работе изучались релаксационные свойства граничных слоев полимерных пленок после их отслаивания от поверхности субстрата, поскольку изучение этих свойств представляет большой интерес для выяснения характера процессов, протекающих при формировании адгезионного соединения.

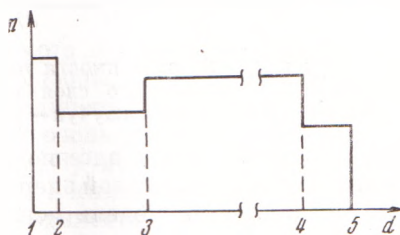
В качестве адгезивов были использованы эластомеры: натуральный каучук (НК), бутадиенакрилонитрильные сополимеры СКН-18, СКН-26 и СКН-40 с различным содержанием полярного компонента. Субстратом служило неорганическое силикатное стекло в виде призмы измерительного прибора — эллипсометра. Образцы эластомеров приготавливались из растворов методом выпаривания растворителя на исследуемой поверхности.

Плотность n и протяженность d переходных слоев эластомеров измерялись неразрушающим поляризационно-оптическим методом, основанным на анализе изменения состояния поляризации света вследствие его отра-

жения от поверхности. Этот метод известен в литературе как эллисометрия и применялся в области физико-химии полимеров лишь при изучении адсорбции полимеров из растворов ⁽¹¹⁾. Детально метод эллисометрии описан в монографии ⁽¹²⁾.

Результаты проведенных исследований (табл. 1) показали, что на границах раздела эластомер — стекло (адгезионный контакт) и эластомер — воздух (свободная поверхность эластомера) образуются переходные граничные слои различной (в зависимости от природы контактирующей поверхности) толщины и отличающиеся по своим свойствам от свойств полимера в объеме. Переходный слой, граничащий с поверхностью стекла, обладает меньшей протяженностью, чем переходный слой, находящийся на свободной поверхности эластомера. Однако этот слой имеет большую

Рис. 1. Схематическая зависимость плотности пленки эластомера на поверхности стекла от толщины. 1—2 — переходный слой на границе раздела эластомер — стекло с плотностью n_c ; 2—3 — промежуточный слой протяженностью 10^4 Å и с плотностью n_n ; 3—4 — собственно объем эластомера с плотностью n_0 ; 4—5 — переходный слой на границе раздела эластомер — воздух с плотностью n_a



плотность, чем слой на поверхности раздела эластомер — воздух. Переходный слой эластомера, граничащий со стеклом, также более плотен, чем полимер в объеме.

Наличие граничных переходных слоев различной протяженности зависит от величины межмолекулярных взаимодействий на границах раздела и в объеме полимера.

На границе раздела со стеклом эластомер испытывает действие более сильного силового поля, чем на границе с воздухом, и поэтому подвижность макромолекул в первом случае ограничивается в большей степени, чем во втором. Это ограничение подвижности под действием силового поля субстрата и является причиной того, что толщина переходного слоя на границе эластомера со стеклом d_c меньше, чем на границе с воздухом d_a .

Следует отметить, что толщина переходных слоев, по-видимому, равна длине кинетического сегмента, который, как известно, является условной характеристикой, а размеры его определяются величиной межмолекулярного взаимодействия.

Интересно, что толщина переходного слоя полимера на границе со стеклом для исследуемых эластомеров оказалась величиной постоянной, не зависящей от природы эластомера. Это можно объяснить тем, что для данных условий толщина переходного слоя, согласно развиваемым нами представлениям, зависит от числа молекулярных контактов эластомера со стеклом, которое, как было показано ранее ⁽⁷⁾, практически постоянно для всего исследованного набора эластомеров. Сильное межмолекулярное взаимодействие на границе раздела со стеклом настолько нивелирует влияние объемных свойств полимера, что они как бы утрачиваются, и отсюда толщина переходного слоя определяется только величиной этого взаимодействия. Наоборот, на границе раздела с воздухом действие межфазных сил практически ничтожно и поэтому толщина переходного слоя определяется индивидуальными свойствами макромолекул. Именно этим и объясняется тот факт, что толщина переходного слоя в этих условиях зависит от природы полимера. Действие силового поля поверхности твердого тела приводит к тому, что на границе раздела с ним переходный слой эластомера оказывается более плотным, чем в объеме полимера, и менее плотным, чем на свободной поверхности эластомера.

Что касается характера укладки сегментов макромолекул эластомера на поверхности стекла, то результаты этих опытов не позволяют дать однозначный ответ на вопрос, будут ли сегменты ориентироваться перпенди-

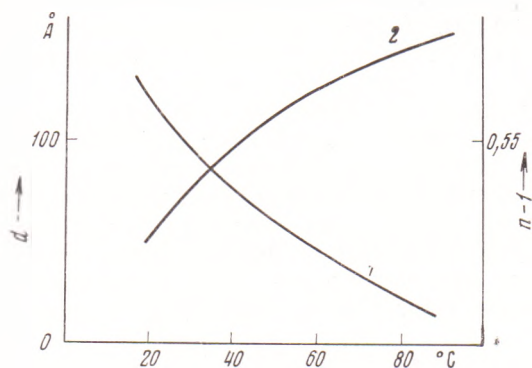


Рис. 2. Температурные зависимости толщины (1) и плотности (2) переходного слоя на границе раздела натуральный каучук — стекло

полимера, находящегося в адгезионном контакте с твердым телом, обладающим высокой поверхностной энергией, изображенную на рис. 1.

Из предлагаемой модели ясно, почему большинство предыдущих исследователей (²⁻⁴) считали переходный слой полимера на границе раздела с твердым телом менее плотным, чем полимер в объеме образца. Косвенные методы, используемые этими авторами, не позволяли заметить наличие весьма тонкого (300–400 Å) переходного слоя на поверхности полимера, примыкающей к твердому телу, и его влияние на валовой измеренный эффект полностью перекрывалось влиянием относительно более протяженного и менее плотного слоя. Следует отметить, что в литературе есть указания на более плотную упаковку макромолекул на поверхности твердого тела, также основанные на результатах косвенных экспериментов (^{8, 9}) и теоретических расчетов (¹⁰).

В работе также исследовались температурные зависимости толщины и показателя преломления переходных слоев. Полученные для натурального каучука результаты (рис. 2) показывают, что толщина переходного слоя падает с повышением температуры, а его плотность — возрастает. Эти результаты вполне понятны, так как с ростом температуры увеличивается подвижность сегментов и происходит увеличение плотности переходного слоя, обусловленное увеличением площади молекулярного контакта. Аналогичные зависимости были получены и для других эластомеров.

Сформированный из раствора на поверхности стекла переходный слой после отслаивания является неравновесным. Только более чем 2-часовая выдержка при температуре 70° приводит к независимости изменения толщины d от направления изменения температуры. Эти результаты убедительно показывают, что свойства переходных слоев эластомеров существенно зависят от всей предыстории формирования пленки.

Второй Московский государственный
медицинский институт им. Н. И. Пирогова

Поступило
13 VII 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ю. С. Липатов, Физико-химия наполненных полимеров, Киев, 1967.
- ² Ю. С. Липатов, Высокомолекулярные соединения, Сборн. Адгезия полимеров, 1963, стр. 117.
- ³ Ю. С. Липатов, Т. Э. Липатова и др., Высокомолек. соед., А5, 290 (1963).
- ⁴ Ю. М. Малинский, И. В. Эпельбаум и др., Высокомолекулярные соединения, А8, 1886 (1966).
- ⁵ T. K. Kwei, H. Schonhorn, H. L. Frisch, J. Appl. Phys., 38, 2512 (1967).
- ⁶ H. Schonhorn, F. W. Ryan, Adv. Chem. Ser., № 87, Washington, 1968, p. 140.
- ⁷ Л. Ф. Плиско, Кандидатская диссертация, МИТХТ, 1972.
- ⁸ Т. М. Полянский, В. П. Загордонский, М. Н. Солтис, В сборн. Макромолекулы на границе раздела фаз, Киев, 1971, стр. 62.
- ⁹ Б. В. Дерягин, В. В. Карасев и др., В сборн. Структура и свойства поверхностных слоев полимеров, Киев, 1972, стр. 63.
- ¹⁰ R. Simha, H. L. Frisch, F. R. Eirich, J. Phys. Chem., 57, 584 (1953); *ibid.*, 58, 507 (1954).
- ¹¹ R. S. Stromberg, In: Treatise on Adhesion and Adhesives, N. Y., 1968.
- ¹² М. М. Горшков, Эллипсометрия, М., 1973.