

05;11;12

©1993

## ВЛИЯНИЕ АДГЕЗИОННЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ НА ТЕПЛОЕМКОСТЬ СЛОИСТЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СТРУКТУР

*В.А.Клюев, М.Р.Киселев, Ю.П.Топоров*

Вопрос о состоянии полимерных материалов на границе раздела фаз при их адгезионном взаимодействии является актуальным как в научном, так и прикладном аспектах [1]. При этом до настоящего времени остается спорным вопрос о существовании на адгезионном контакте двойного электрического слоя (ДЭС).

В ряде экспериментальных работ показано, что в зоне нарушения адгезионных связей наблюдается появление значительных нескомпенсированных электрических зарядов, способных вызывать не только эмиссию заряженных частиц со свежееобразующихся поверхностей [1], но и весьма мощное рентгеновское излучение [2]. Однако эти результаты не дают однозначного ответа на вопрос о природе появления заряда, а именно, связано ли его появление с существованием ДЭС до нарушения адгезионных связей, или он образуется в момент их нарушения.

В данной работе предпринята попытка поставить эксперимент, который позволил бы идентифицировать существование ДЭС без нарушения адгезионных связей.

Если ДЭС существует на границе раздела фаз [1], то он должен так или иначе себя проявить в различии физических свойств объектов, в которых существует только механическое соприкосновение различных полимеров, и объектов, где данные полимеры находятся в адгезионном взаимодействии. Это следует из того, что если в зоне адгезионного взаимодействия существует ДЭС, то он, являясь переходной зоной из объема одного полимера в другой, обладает иными физическими свойствами, нежели объемные свойства отдельно взятых чистых полимеров. То есть эта зона может рассматриваться как отдельный самостоятельный объект с только ему присущими физическими свойствами. Это должно привести к тому, что если в физических свойствах объектов исследования, состоящих из двух или более полимеров, находящихся только в механическом контакте, можно ожидать аддитивности в физических свойствах, то при адгезионном взаимодействии такой аддитивности уже может не наблюдаться. При этом, если нарушение аддитивности вызвано наличием ДЭС, то, по нашему мнению, физические свойства переходного слоя в зоне адгезионного взаимодействия должны обладать выраженными электронными свойствами.

В качестве метода, который позволил бы проследить вышесказанное, был выбран метод анализа данных, полученных при измерении теплоемкости отдельно взятых полимеров, их механического сочетания и их адгезионных соединений.

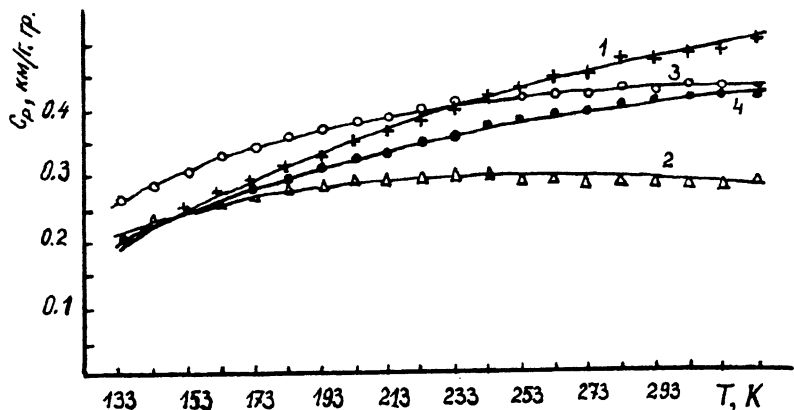


Рис. 1. Результаты измерения удельной теплоемкости: 1 — пленок ПВХ, 2 — пленок ПВХ, 3 — адгезионной смеси пленок ПВХ и ПВХ, 4 — механической смеси пленок ПВХ и ПВХ.

В работе проведено измерение удельной теплоемкости  $C_p$  следующих полимерных материалов: а) полимерной пленки из поливинилового спирта (ПВС), б) полимерной пленки из поливинилхлорида (ПВХ), в) механического сочетания этих пленок, г) адгезионного соединения этих пленок.

Механическое сочетание представляло собой равное количество указанных пленок, чередующихся между собой и находящихся, естественно, в механическом контакте. Адгезионное соединение этих пленок осуществлялось путем нанесения пленки ПВХ на пленку ПВХ из раствора одного из полимеров на поверхность сформированной пленки другого полимера. При этом контролировалось, чтобы каждый полимер присутствовал в адгезионном соединении в равном весовом количестве.

Исследование образцов проводилось на дифференциальном сканирующем микрокалориметре ДСМ-2М в атмосфере гелия в диапазоне температур от  $-140$  до  $+90^\circ\text{C}$  при скорости нагрева  $16\text{ град}\cdot\text{мин}^{-1}$ . В качестве эталона при расчете теплоемкости использовали корунд [3].

Образцы готовили следующим образом: из исходных пленок ПВХ и ПВХ толщиной  $\sim 0.025\text{ мм}$  и их склеек вырубались диски  $\varnothing=6\text{ мм}$ , которые укладывались в стопки с одинаковым количеством слоев исходных компонентов: по 8 слоев для ПВХ и ПВХ, по 4 слоя каждой пленки с их чередованием в случае механического сочетания, и 4 слоя склейки. Стопки помещались в алюминиевые контейнеры и закатывались на прессе. Масса таким образом приготовленных образцов была примерно одинакова и составляла в среднем  $\sim 5.8\text{ мг}$ .

Результаты измерения удельной теплоемкости указанных образцов представлены на рис. 1. Из температурной зависимости удельной теплоемкости рассматриваемых объектов можно сделать следующие выводы:

а) удельные теплоемкости отдельно взятых полимеров (кривые 1 и 2) имеют существенно различные значения во всем иссле-

$$\Delta C_p = C_{PA} - C_{PM}, \text{ кал./г.гр.}$$

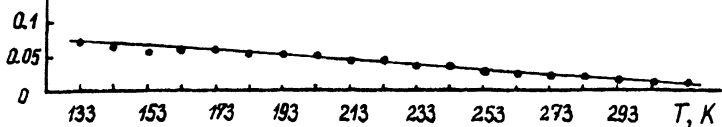


Рис. 2. Результаты вычитания числовых значений теплоемкостей механической смеси из числовых значений теплоемкости адгезионного соединения.

дуюмом температурном интервале, что позволяет легко отличить их друг от друга;

б) в температурной зависимости удельной теплоемкости механической смеси полимеров (кривая 4) наблюдается аддитивность теплоемкостей участвующих в смеси полимеров. Кривая 4 является средней между кривыми 1 и 2. Из этого результата можно сделать заключение о том, что в механическом сочетании полимеры между собой не взаимодействуют;

в) в температурной зависимости удельной теплоемкости адгезионного соединения (кривая 3) аддитивности теплоемкостей, находящихся в контакте полимеров, не наблюдается, что, по всей видимости, указывает на существенное взаимодействие между полимерами, находящимися в адгезионном контакте;

г) удельная теплоемкость адгезионного соединения (кривая 3) существенно выше теплоемкости механической смеси (кривая 4) рассматриваемых полимеров, причем тем значительнее, чем ниже температура.

Естественно предположить, что различие температурных зависимостей удельной теплоемкости механической смеси и адгезионного соединения обусловлено наличием в последней зоны адгезионного контакта между полимерами. Для того чтобы выяснить, какой вклад вносит зона адгезионного взаимодействия в значения теплоемкости, сделаем вычитание числовых значений теплоемкости механической смеси из числовых значений теплоемкости адгезионного соединения. Этим вычитанием мы исключаем из рассмотрения влияния объема на значения теплоемкости. Результаты вычитания представлены на рис. 2, где видно, что температурная зависимость теплоемкости зоны адгезионного взаимодействия имеет линейный характер. Это заставляет предположить, что в зоне адгезионного взаимодействия теплоемкость носит электронный характер. В случае невырожденного электронного газа его теплоемкость можно оценить по следующему соотношению [4]:

$$C_{el} = \frac{\pi^2 k^2 n}{2F_0} T,$$

где  $F_0$  — энергия Ферми,  $k$  — постоянная Больцмана,  $n$  — концентрация электронов,  $T$  — температура по шкале Кельвина.

Нетрудно увидеть, что коэффициент  $\alpha = \frac{\pi^2 k^2 n}{2F_0}$  перед температурой  $T$  можно вычислить из результатов, представленных на рис. 2. Это утверждение основывается на том, что если на рис. 2 отражается ход температурной зависимости электронного газа в

зоне адгезионного контакта, то тангенс угла наклона кривой этого хода является искомой величиной  $\alpha$ . Результат этого вычисления равен

$$\alpha = 3.7 \cdot 10^4 \text{ кал./г} \cdot \text{град.}^2 = 9.7 \cdot 10^{15} \text{ эВ/г} \cdot \text{град.}^2.$$

Исходя из полученного результата, можно записать, что

$$\frac{\pi^2 k^2 n}{2F_0} = 9.7 \cdot 10^{15} \text{ эВ/г} \cdot \text{град.}^2,$$

откуда

$$\frac{n}{F_0} = \frac{2 \cdot 9.7 \cdot 10^{15}}{\pi^2 k^2} = 2.7 \cdot 10^{23} \text{ (1/г} \cdot \text{эВ)}.$$

Поскольку порядок величины  $F_0$  находится в пределах единиц эВ, то из этого выражения следует, что концентрация электронов в зоне адгезионного контакта составляет  $\sim 10^{23}$ /грамм. Это возможно только при практически полной ионизации всех молекул полимера, находящихся в зоне адгезионного взаимодействия. Хотя это утверждение несколько расходится с результатами расчетов, изложенных в работе [1], однако полученные данные о линейной зависимости  $C_p$  от  $T$  позволяют сделать вывод о том, что, во-первых, избыточная теплоемкость зоны адгезионного контакта обусловлена наличием ДЭС и, во-вторых, что ДЭС существует в зоне адгезионного взаимодействия до нарушения адгезионных связей.

Принципиально важным является также впервые обнаруженный в работе факт зависимости теплоемкости слоистых структур от интенсивности межфазного адгезионного взаимодействия.

### Список литературы

- [1] Дерягин Б.В., Кротова Н.А., Смилга В.П. Адгезия твердых тел. Москва: Наука, 1973. 280 с.
- [2] Клюев В.А., Топоров Ю.П., Алиев А.Д., Чалых А.Е., Липсон А.Г. // ЖТФ. 1989. Т. 59. Вып. 3. С. 186-191.
- [3] Gettings J., Furukawa R. // J. American Chem. Soc. 1953. V. 75. P. 522.
- [4] Займан Дж. Принципы теории твердого тела. Москва: Мир, 1966. С. 116.

Институт физической химии РАН  
Москва

Поступило в Редакцию  
12 июня 1993 г.