



Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова

**Научно-образовательный центр по нанотехнологиям
Химический факультет**

**Кафедра химической технологии и новых материалов
Кафедра коллоидной химии**

Ю.Г. Богданова

**АДГЕЗИЯ И ЕЕ РОЛЬ В ОБЕСПЕЧЕНИИ
ПРОЧНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ
КОМПОЗИТОВ**

*Учебное пособие для студентов по специальности
«Композиционные наноматериалы»*

МОСКВА 2010

Редакционный совет:
проф. В.В. Авдеев
проф. А.Ю. Алентьев
проф. Б.И.Лазорьяк
доц. О.Н. Шорникова
доц. В.Д. Должикова

Методическое руководство предназначено для слушателей магистерской программы химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова по направлению «композиционные наноматериалы»

Настоящее методическое руководство подготовлено в рамках образовательной программы магистерской подготовки, ориентированной на инвестиционные проекты ГК «Роснано» в области промышленного производства препрегов на основе наномодифицированных углеродных и минеральных волокон и наномодифицированных связующих

СОДЕРЖАНИЕ

	стр.
1. Введение.....	5
2. Поверхность раздела «волокно-связующее» в волокнистых полимерных композитах	5
3. Явление адгезии.....	6
4. Адгезия и адгезионная прочность.....	7
5. Теории адгезии.....	11
6. Поверхностная энергия межфазных границ и ее связь с работой адгезии.....	16
7. Адсорбция.....	27
8. Смачивание.....	30
9. Определение работы адгезии полимерных связующих к волокнам.....	37
10. Двойной электрический слой.....	52
11. Диффузия и ее роль в обеспечении адгезии полимеров.....	53
12. Методы измерения адгезионной прочности соединения «волокно-матрица».....	59
13. Заключение.....	65
14. Список литературы.....	66
15. Контрольные вопросы.....	66

ОБОЗНАЧЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ВЕЛИЧИН И СОКРАЩЕНИЯ

Wa – работа адгезии

Wdd – Wa к неполярной модельной жидкости (октан)

Wpp – Wa к полярной модельной жидкости (вода)

Wdp – Wa к полярной и неполярной модельным жидкостям

Wk – работа когезии

γ – удельная свободная поверхностная энергия межфазных границ

γ_{SV} – γ границы «твердое тело-газ»

γ_{LV} – γ границы «жидкость-газ», поверхностное натяжение жидкости

γ_{SL} – γ границы «твердое тело-жидкость», межфазная энергия

γ_{LL} – γ границы «жидкость-жидкость», межфазное натяжение

$\gamma_{SV}(s)$ – γ волокна

$\gamma_{LV}(a)$ – γ полимерного связующего

$\gamma_{SL}(a/s)$ – γ границы «волокно-связующее»

τ_o – адгезионная прочность соединения «адгезив-субстрат»

θ – краевой угол смачивания

θ_a – краевой угол натекания

θ_r – краевой угол оттекания

Γ – адсорбция

ПКМ – полимерный композиционный материал

ПАВ – поверхностно-активное вещество

ЛТК – линия контакта трех фаз

ДЭС – двойной электрический слой

1. Введение

Закономерности адгезии и роль этого явления в обеспечении прочности полимерных композиционных материалов (ПКМ) исследуются на стыке различных областей наук: физической химии и химии высокомолекулярных соединений, физики твердого тела, классической механики, физико-химической механики, математической статистики и др. В данном пособии адгезия при контакте двух конденсированных фаз рассмотрена в аспекте физической химии поверхностных явлений.

2. Поверхность раздела «волоконно-связующее» в волокнистых полимерных композитах

Волокнистые ПКМ представляют собой сложные системы, состоящие из армирующих волокон и полимерной матрицы (или связующего). Прочность таких материалов зависит от целого ряда физико-химических и технологических факторов, часто тесно связанных друг с другом. Ключевую роль в обеспечении прочности волокнистых композитов играет *адгезионная прочность* соединения «волоконно-матрица» τ_0 в элементарной ячейке композита. От нее в значительной степени зависит и то, насколько полно будет реализован вклад прочностных характеристик волокон в прочность ПКМ, и то, по какому механизму будет происходить разрушение материала. Поэтому поверхность раздела «волоконно-связующее» совершенно оправданно следует рассматривать как третий компонент полимерного композита.

Зависимость прочности однонаправленного композита от прочности адгезионного соединения схематично представлена на рис. 1. При $\tau_0 = 0$ прочность P равна прочности пучка несвязанных волокон. Если разрушение ПКМ происходит путем расслаивания по границе раздела (адгезионное разрушение), то увеличение адгезионной прочности приводит к увеличению прочности композита (I). Такая монотонная зависимость характерна для ПКМ на основе неорганических волокон и некоторых органопластиков.

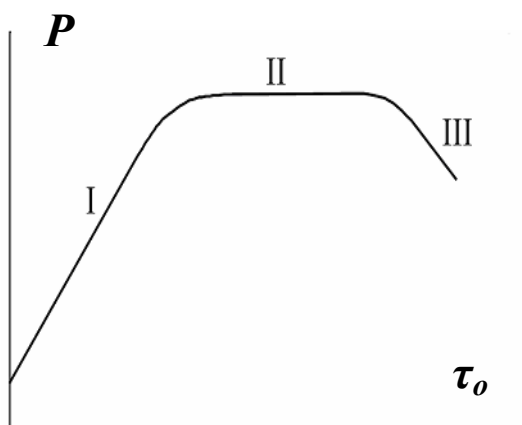


Рис.1. Схема зависимости прочности композитов P от адгезионной прочности соединения «волокну-матрица» τ_0 .

Участок (II) зависимости, на котором прочность композита не зависит от τ_0 , соответствует разрушению композита либо по волокну, либо по матрице (когезионное разрушение); такая зависимость наблюдается только для некоторых ПКМ на основе органических волокон. Существование области (III), когда увеличение τ_0 может привести к

уменьшению прочности композита, возможно вследствие развития магистральной трещины при увеличении жесткости матрицы.

Возникновение адгезионной прочности соединения «волокну-матрица» является следствием адгезии. Таким образом, понимание этого явления крайне важно для решения актуальной задачи современного материаловедения, связанной с поиском научных принципов создания высокопрочных полимерных композитов.

3. Явление адгезии

Адгезия – (лат. *adhaesio* – прилипание, сцепление, притяжение) – поверхностное явление, которое заключается в возникновении механической прочности при контакте поверхностей двух разных тел (конденсированных фаз). Причиной адгезии является молекулярное притяжение контактирующих фаз или их химическое взаимодействие. Явление адгезии лежит в основе образования прочного контакта (склеивания) между твердым телом – *субстратом* и клеящим агентом – *адгезивом*, являющимися основными компонентами *адгезионного соединения*. В волокнистых ПКМ субстратами являются волокна, а адгезивами – полимерные матрицы (связующие).

Количественной характеристикой адгезии является работа адгезии W_a – работа, необходимая для обратимого изотермического разделения двух приведенных в контакт конденсированных фаз по площади единичного сечения. Ее можно представить в следующем виде:

$$W_a = wN,$$

где w – средняя энергия единицы связи, обеспечивающей адгезию, N – число связей, приходящихся на единицу площади контакта адгезива и субстрата. Число N определяется площадью фактического контакта между адгезивом и субстратом, которая зависит от свойств поверхностей адгезива и субстрата: энергетических характеристик поверхностей контактирующих фаз, шероховатости поверхности субстрата, условий формирования адгезионного соединения, тепловых и механических свойств адгезива и субстрата, и пр.

Применительно к проблеме создания волокнистых ПКМ далее адгезия будет рассматриваться в системе двух контактирующих фаз: «адгезив-субстрат» при формировании адгезионного соединения путем нанесения жидкого полимерного адгезива (раствор, расплав) на поверхность твердого субстрата с последующим затвердеванием (испарение растворителя, отверждение в результате химических реакций, затвердевание расплава).

4. Адгезия и адгезионная прочность соединения «адгезив-субстрат»

Во многих работах отождествляют понятия «адгезия» и «адгезионная прочность». Подобное отождествление не является корректным и связано с тем, что об адгезии, как правило, судят по результатам измерений адгезионной прочности соединения «адгезив-субстрат» τ_o , которая определяется экспериментально различными методами (см. стр. 59).

Адгезия – явление, характеризующееся обратимой термодинамической работой адгезии $[W_a] = \text{Дж/м}^2$, поддающейся экспериментальному определению только в ряде случаев (см. стр. 37). Эта величина определяется физико-химическими характеристиками контактирующих поверхностей (включая их структуру), она инвариантна по отношению к методу измерения

и не зависит от условий формирования адгезионного соединения. Адгезионная прочность – сила, необходимая для разрушения адгезионного соединения, отнесенная к площади адгезионного контакта $[\tau_o] = \text{Н/м}^2$ или к связанной с ней величине, например, к линейной плотности нити $[\tau_o] = \text{Н/текст}$, к ширине пленки $[\tau_o] = \text{Н/м}$ или $[\tau_o] = \text{Н}/(\text{м}\cdot\text{с})$, если учитывается скорость отрыва пленки адгезива от субстрата. Таким образом, даже размерность τ_o зависит от способа ее определения и от характера приложения усилия, вызывающего разрушение адгезионного соединения. Величина τ_o также не инвариантна по отношению к методу измерения, поскольку внешнее усилие, вызывающее отделение адгезива от субстрата, тратится не только на преодоление сил адгезии, но и на другие побочные процессы. Наиболее значительные из них – деформация адгезива вследствие одновременного отрыва от поверхности субстрата, преодоление механического зацепления адгезива и субстрата, возникшего из-за шероховатости поверхности или электрических сил в случае, если в результате контакта адгезива и субстрата возникает двойной электрический слой (см. стр. 52). Таким образом, адгезионная прочность является кинетической величиной. Также необходимо отметить, что τ_o – статистическая величина, которая определяется случайным распределением дефектов на поверхности раздела «адгезив-субстрат». Поэтому значения адгезионной прочности очень чувствительны к размеру экспериментальных образцов.

Аналогичная проблема существует в физико-химической механике при сопоставлении теоретической и механической прочности твердых тел. Теоретическая прочность, определяемая молекулярными силами, не равна механической, поскольку деформация твердых тел, как правило, представляет собой неравновесный процесс, связанный с диссипацией энергии.

Таким образом, работа адгезии может соответствовать адгезионной прочности в том случае, если τ_o будет определяться в равновесных условиях,

т.е. при деформации с бесконечно малой скоростью. В условиях реального эксперимента вопрос о том, какой вклад силы адгезии вносят в величину τ_o , индивидуален для каждого конкретного случая и требует очень внимательного рассмотрения.

Поскольку адгезионная прочность соединения «волокно-связующее» вносит значительный вклад в обеспечение прочности ПКМ (рис.1), полезно рассмотреть факторы, определяющие величину τ_o .

1) Энергия связей, действующих через поверхность раздела

определяется химической природой адгезива и субстрата, наличием на поверхности субстрата и в структуре полимерной цепи адгезива

функциональных групп, способных к химическому взаимодействию, а также степени конверсии реакционноспособных групп адгезива и субстрата, увеличение которой не всегда приводит к росту τ_o из-за изменения механических свойств связующего (рис.2).

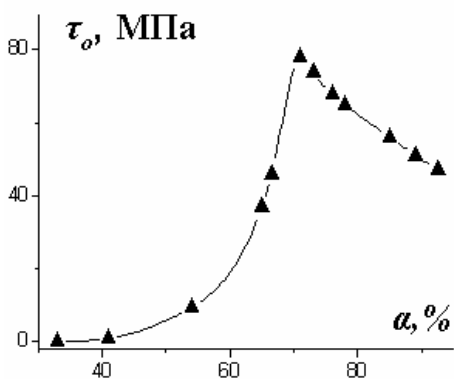


Рис. 2. Зависимость адгезионной прочности соединения «стальная проволока-связующее ЭДТ-10» от степени конверсии реакционноспособных групп α при 180°C. Диаметр проволоки 150 мкм, площадь адгезионного контакта $S=0,55 \text{ мм}^2$.

Эффективным способом увеличения τ_o является

предварительная окислительная обработка или аппретирование¹. волокна для того, чтобы увеличить число полярных групп на его поверхности, способных если не к химическому, то к взаимодействию с полимерным адгезивом за счет недисперсионных межмолекулярных сил притяжения (см. стр.21). Важно отметить, что в результате окислительной обработки волокна

¹ Аппретирование – нанесение на переплетную ткань вещества (аппрета), придающего ей нужное свойство (эластичность, жесткость, блеск и т.д.).

может увеличиться площадь его поверхности, что также может привести к увеличению τ_0 .

2) Число связей, образующихся на границе раздела в результате химических реакций, действия межмолекулярных сил или диффузии зависит от площади контакта адгезива и субстрата. Ключевую роль в том, насколько полно будет реализована площадь фактического контакта, определяется закономерностями смачивания жидким адгезивом поверхности субстрата (см. стр.30) и термодинамической совместимостью адгезива и полимерного субстрата.

3) Дефектность границы раздела определяется, наряду со смачиванием поверхности субстрата жидким адгезивом, возникновением остаточных напряжений на границе раздела «полимерный адгезив-субстрат». При хорошем смачивании жидкий адгезив декорирует поверхность субстрата, обеспечивая полный бездефектный контакт компонентов адгезионного соединения. При последующем охлаждении адгезионного соединения от температуры отверждения до температуры, при которой проводится измерение τ_0 , вследствие различия тепловых и механических характеристик адгезива и субстрата возникают внутренние напряжения. Кроме того, в процессе отверждения термореактивных связующих формируется трехмерная сетка, по мере увеличения густоты которой повышается прочность и жесткость полимера. Соответственно, при охлаждении системы после отверждения увеличиваются термические и усадочные напряжения на границе раздела. При температурах выше стеклования полимера влияние остаточных напряжений на величину τ_0 невелико, однако при переходе полимера в стеклообразное состояние эти напряжения почти линейно возрастают с понижением температуры. Величина остаточных напряжений зависит от места их локализации в адгезионном соединении, от размеров адгезионного соединения и формы образца.

4) Структурно-морфологическая организация и фазовый состав поверхности раздела определяет механизмы возникновения и

распространения дефектов. В процессе отверждения в объеме полимера и вблизи границы раздела формируется однофазная или гетерофазная структура полимерного адгезива. Присутствие в полимерной матрице диспергированных частиц с механическими свойствами, отличными от свойств полимера, может привести к изменению механизма разрушения адгезионного соединения благодаря изменению процесса роста и распространения трещин. Встречая на своем пути препятствие, трещина может остановиться, изменить направление, разветвиться и т.п. Если фаза включения достаточно пластична, на конце трещины может возникнуть пластическая деформация, замедляющая процесс разрушения и, в конечном счете, способствующая росту ударной вязкости и трещиностойкости ПКМ. Однако по мере увеличения в связующем количества диспергированных частиц, адгезия которых к наполнителю мала, увеличивается вероятность повреждения границы раздела и образования дефектов, способствующих разрушению.

Наиболее эффективным способом регулирования адгезионной прочности является модифицирование полимерного связующего. Модифицирование позволяет уменьшить остаточные напряжения на границе раздела, улучшить смачивание связующим поверхности волокна и регулировать механизм разрушения приповерхностных слоев полимерной матрицы. Кроме того, модифицирование полимеров позволяет расширить диапазон их физико-механических характеристик для получения материалов с необходимыми свойствами.

5. Теории адгезии

Известно несколько теорий адгезии. Каждая из них была разработана для объяснения конкретных результатов физико-химических экспериментов по измерению адгезионной прочности соединения «адгезив-субстрат» на макрообразцах и изучению влияния на τ_0 различных факторов.

Механическая (микрореологическая) теория адгезии

Основателем механической теории адгезии является Мак-Бен. Согласно этой теории, адгезия осуществляется за счет затекания адгезива в поры или трещины на поверхности субстрата с последующим затвердеванием. При этом считается, что между адгезивом и субстратом образуются «заклепки», связывающие компоненты адгезионного соединения путем механического заклинивания. Таким образом, прочность адгезионного соединения определяется пористостью субстрата (включая форму пор) и прочностью пленки адгезива.

Механическое сцепление адгезива и субстрата, безусловно, играет существенную роль в обеспечении прочности адгезионного соединения, особенно если субстрат пронизан сеткой сквозных пор (ткань). Тем не менее, эта теория не объясняет адгезию непористых тел с гладкими поверхностями и не учитывает химическую природу и физико-химические свойства адгезива и субстрата. Основным выводом механической теории адгезии состоит в том, что увеличение площади контакта адгезива и субстрата приводит к увеличению прочности адгезионного соединения.

Адсорбционная теория адгезии

Адсорбционная (или молекулярная) теория адгезии разработана Дебройном и Мак-Лареном. Эта теория определяет адгезию как результат взаимодействия между адгезивом и субстратом за счет межмолекулярных сил, т.е. как физическую адсорбцию.

Основным выводом этой теории заключается в том, что высокая прочность адгезионного соединения достигается только в тех случаях, когда адгезив и субстрат обладают полярными функциональными группами. Это делает проблематичным объяснение адгезии между слабополярными и неполярными полимерами. Тем не менее, адсорбционная теория адгезии хорошо согласуется с представлениями о взаимосвязи адгезии и удельной свободной поверхностной энергией межфазных границ, величина которой определяется межмолекулярными взаимодействиями в объеме контактирующих фаз (см. стр.21).

Химическая теория адгезии

Теория рассматривает явление адгезии как результат химического взаимодействия компонентов адгезионного соединения. Следует отметить, что резкую границу между адгезией, обусловленной физическими силами, и адгезией, реализующейся за счет образования химических связей между адгезивом и субстратом, провести нельзя точно так же, как нельзя четко разграничить явления физической адсорбции и хемосорбции. Очевидно, что здесь нельзя вести речь о единой модели образования адгезионного соединения, поскольку каждый случай адгезии в рамках данной теории реализуется по индивидуальному механизму.

Электрическая теория адгезии

Электрическая теория адгезии предложена Дерягиным и Кротовой. Согласно этой теории, адгезия реализуется путем контактной электризации, имеющей место при тесном соприкосновении адгезива и субстрата (см. стр.52). Адгезив и субстрат в адгезионном соединении отождествляются с обкладками электрического конденсатора, а процесс разъединения адгезива и субстрата – с раздвижением обкладок конденсатора. При этом между пластинами возникает разность потенциалов, которая растет с увеличением зазора между ними до наступления электрического разряда. При медленном разъединении адгезива и субстрата заряды успевают стечь с обкладок конденсатора, при высокой скорости разъединения высокая плотность заряда на обкладках конденсатора сохраняется вплоть до наступления разряда.

Следует отметить, что электрические явления, сопровождающие разрушение адгезионных соединений, наблюдаются лишь при определенных условиях эксперимента (абсолютно сухие образцы, большие скорости расслаивания). Кроме того, с точки зрения электрической теории адгезии, сближение химической природы адгезива и субстрата должно приводить к уменьшению контактной разности потенциалов, а, следовательно, и к снижению прочности адгезионного соединения. Этот тезис также не находит экспериментального подтверждения.

Диффузионная теория адгезии

Диффузионная теория, предложенная для объяснения адгезии полимеров, разработана Воуцким. С позиций этой теории адгезия обеспечивается посредством диффузии макромолекул или их сегментов через границу раздела «адгезив-субстрат» и образованием прочной связи между полимерами. Диффузия молекул одного полимера в другой есть ни что иное как растворение, которое приводит к исчезновению границы раздела фаз и образованию спайки между контактирующими телами (фазами). Таким образом, адгезия полимеров рассматривается как явление, затрагивающее не только поверхность раздела, но и достаточно широкие (порядка десятка мкм) слои контактирующих фаз и реализующееся посредством межмолекулярных сил.

Данная теория хорошо объясняет усиление адгезии при сближении химической природы компонентов. Однако экспериментальные данные, полученные в последнее время, свидетельствуют о необходимости рассмотрения процессов, происходящих именно вблизи межфазной границы «адгезив-субстрат». Для осуществления диффузионных процессов необходимо соблюдение двух условий: термодинамического, которое сводится к взаимной растворимости адгезива и субстрата и их совместимости, и кинетического, которое обеспечивается подвижностью макромолекул.

Релаксационная теория адгезии

Теория рассматривает процессы деформации, возникновение внутренних напряжений и их релаксацию в адгезиве при отделении пленок адгезива от поверхности субстрата. Следует отметить, что внутренние напряжения возникают в процессе формирования пленок адгезива и оказывают влияние на адгезионную прочность соединения «субстрат-адгезив». Природа адгезионной связи при этом не меняется: возникает лишь условие для изменения адгезии путем уменьшения числа связей, приходящихся на единицу площади контакта адгезива и субстрата. Теория также учитывает

возникновение и релаксацию внутренних напряжений в процессе эксплуатации материала, элементарной ячейкой которого является адгезионное соединение.

Теория слабых граничных слоев

Суть этой теории, разработанной Бикерманом, сводится к тому, что в зоне контакта адгезива и субстрата образуются «слабые» граничные слои с физико-химическими свойствами, отличными от свойств адгезива и субстрата, которые и определяют прочность адгезионного соединения. Рассуждения, положенные в основу данной теории, основаны на том, что вероятность разрушения адгезионного соединения строго вдоль межфазной границы крайне мала. Из этого следует, что механизм разрушения может быть только когезионным и экспериментально определяемая сила, необходимая для разрушения адгезионного соединения, адгезионной прочностью не является, а следовательно сведений об истинной адгезии величина τ_0 дать не может.

Представление о слабых граничных слоях занимает весьма важно для развития представлений о механизмах возникновения адгезионной прочности и разрушения адгезионных соединений: неотъемлемой частью большинства механических испытаний является контроль характера разрушения. Более того, при детальном рассмотрении некоторых межфазных явлений в полимерных системах обнаружено, что наряду с технологическими причинами возникновения слабых граничных слоев, существуют термодинамически обоснованные причины появления микрогетерогенности в поверхностных слоях, которые приводят, например, при контакте двух полимеров к образованию *переходных областей*, отличающихся по структуре и свойствам. Существенным плюсом данной теории является учет влияния среды, с которой контактирует адгезионное соединение.

Теория слабых граничных слоев почти не принимает во внимание химическую структуру адгезивов. Серьезной альтернативой этой теории

является рассмотрение вопроса о локализации разрушений в элементарных ячейках волокнистых композитов.

Большинство из изложенных выше теорий адгезии по существу описывают разрушение адгезионных соединений. Ключом к пониманию именно явления адгезии является четкое разграничение двух процессов – формирования адгезионного соединения и его разрушения.

Без контакта поверхностей адгезива и субстрата явление адгезии проявляться не может. Этот аргумент является обоснованием для рассмотрения адгезии с точки зрения физической химии поверхностных явлений.

6. Поверхностная энергия межфазных границ и ее связь с работой адгезии

Фаза – гомогенная часть системы, однородная по составу и всем физическим и химическим свойствам во всех точках в отсутствие полей, характеризующаяся определенной функциональной зависимостью между параметрами состояния и отделенная от других частей системы видимой поверхностью. Поверхности раздела фаз являются объектами, полное описание которых является сложной и еще до конца не решенной задачей физики поверхности, конденсированного состояния и твердого тела. Главная их особенность состоит в том, что на очень малых расстояниях от геометрической поверхности, отделяющей одну фазу от другой, физические и химические свойства веществ существенно отличаются от их аналогичных свойств в макроскопических фазах.

Таким образом, поверхность раздела фаз реально представляет не геометрическое место точек, а тонкий слой малой (несколько молекулярных диаметров) толщины δ (рис.3), обменивающийся с прилегающими макроскопическими фазами веществом и энергией. Молекулярная толщина поверхностного слоя характерна для температур, много меньших

критической² $T \ll T_c$. При $T \rightarrow T_c$ $\delta \rightarrow \infty$, что физически означает превращение двухфазной системы в однофазную.

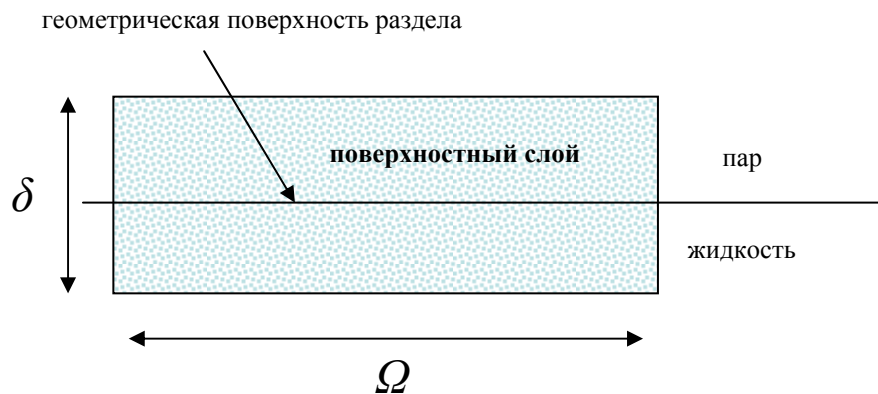


Рис.3. Схематичное изображение поверхностного слоя на границе «жидкость-пар» в двухфазной однокомпонентной системе.

В основу термодинамических подходов к описанию поверхностного слоя заложено представление о поверхностном слое как о фазовом слое, обладающем толщиной и объемом. Это позволяет использовать для описания поверхностного слоя тот же термодинамический аппарат, что и для трехмерных фаз. В соответствии с *методом избыточных величин* Гиббса, согласно которому используемые термодинамические параметры являются не абсолютными, а избыточными по сравнению с соответствующими параметрами макроскопических фаз, фундаментальное уравнение для энергии поверхностного слоя U^S имеет вид:

$$dU^S = T^S dS^S + \gamma d\Omega + \sum \mu_i^S dn_i^S,$$

где T^S и S^S — температура и энтропия поверхностного слоя соответственно, γ — удельная свободная поверхностная энергия, Ω — площадь геометрической поверхности раздела фаз, μ_i^S и n_i^S — химический потенциал и количество i -вещества в поверхностном слое.

² температура, при которой плотность и давление насыщенного пара максимальны, а плотность жидкости, находящейся в динамическом равновесии с паром, минимальна

Необходимым условием существования поверхности раздела между двумя фазами является положительное значение свободной энергии образования поверхности раздела:

$$Fs = \gamma\Omega > 0 \quad (1).$$

При $Fs \leq 0$ случайные флуктуации вызывают непрерывное увеличение площади поверхности и, в конечном счете, приводят к полному диспергированию одной фазы в другой. Физический смысл выражения (1) заключается в следующем. Рассмотрим для простоты границу «жидкость - пар». В объеме фазы равнодействующая сил взаимодействия каждой молекулы жидкости с окружающими молекулами равна нулю вследствие симметрии силового поля. На поверхности раздела с газом силы межмолекулярного взаимодействия внутри жидкости больше, чем взаимодействие молекул жидкости с газом, поэтому равнодействующая сил направлена нормально к поверхности в сторону жидкости. Таким образом, чтобы при постоянных температуре и объеме увеличить площадь поверхности раздела «жидкость- пар», нужно вывести молекулы жидкости из объема на поверхность, совершая при этом работу против межмолекулярных сил. Эта работа равна увеличению свободной поверхностной энергии Fs . Такое рассуждение может быть распространено на любые другие межфазные границы.

Важной характеристикой поверхностей раздела фаз является *удельная свободная поверхностная энергия* γ , которую можно рассматривать как работу изотермического образования единицы новой поверхности раздела:

$$\gamma = dFs/d\Omega.$$

Для подвижных межфазных границ «жидкость-газ (пар)» (LV) и «жидкость-жидкость» (LL), эта величина численно равна и эквивалентна по физическому смыслу *поверхностному натяжению жидкости* γ_{LV} или *межфазному натяжению* γ_{LL} соответственно. Поверхностное натяжение жидкости (как и межфазное натяжение) может быть интерпретировано двояко: помимо работы по образованию единицы поверхности в

изотермических условиях, его можно рассматривать как силу, действующую касательно к поверхности жидкости (на единицу длины контура) и стремящуюся уменьшить эту поверхность. Наглядно связь между этими двумя трактовками иллюстрирует размерность $[\gamma_{LV}] = \text{Дж/м}^2 = \text{Н/м}$.

Для границ «твердое тело-газ» (SV) и «твердое тело-жидкость» (SL) энергетическая трактовка γ_{SV} и γ_{SL} является более корректной. Процесс образования новой поверхности мысленно можно разделить на две стадии: 1) «растяжение» поверхности; 2) перемещение молекул (атомов) в равновесные положения. В отличие от жидкостей, в твердых телах скорости этих процессов существенно различаются. В частности, релаксационные процессы в полимерных телах приводят к подчас очень большим временам установления равновесных значений γ_{SL} . Кроме того, в твердых макроскопических фазах могут существовать поверхности раздела. Типичным примером являются поликристаллы, в которых эти поверхности (*границы зёрен*) возникают между областями (*зёрнами*) с разной ориентацией кристаллографических граней по отношению друг к другу и характеризуются *энергией границ зёрен*. Поэтому γ_{SV} принято называть *удельной свободной поверхностной энергией*, а γ_{SL} – *межфазной энергией* границы «твердое тело-жидкость».

Удельная свободная поверхностная энергия непосредственно связана с энергией межмолекулярного взаимодействия, приводящего к сцеплению молекул в конденсированных фазах. Таким образом, для обратимого изотермического разделения на две части столбика конденсированной фазы единичного сечения (рис.4а) необходимо затратить работу против сил молекулярного притяжения, называемую *работой когезии*:

$$Wk = 2\gamma \quad (2).$$

Это приводит к образованию двух новых поверхностей с удельной свободной поверхностной энергией γ . Работа когезии связана с макроскопическими характеристиками твердых тел: теоретической прочностью $P_{ид}$, модулем Юнга.

Аналогичные рассуждения приводят к выражению, связывающему удельную свободную поверхностную энергию межфазных границ с работой адгезии W_a – работой обратимого изотермического процесса разделения столбика двух конденсированных фаз вдоль межфазной поверхности единичного сечения (рис.4б):

$$W_a = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12} \quad (3).$$

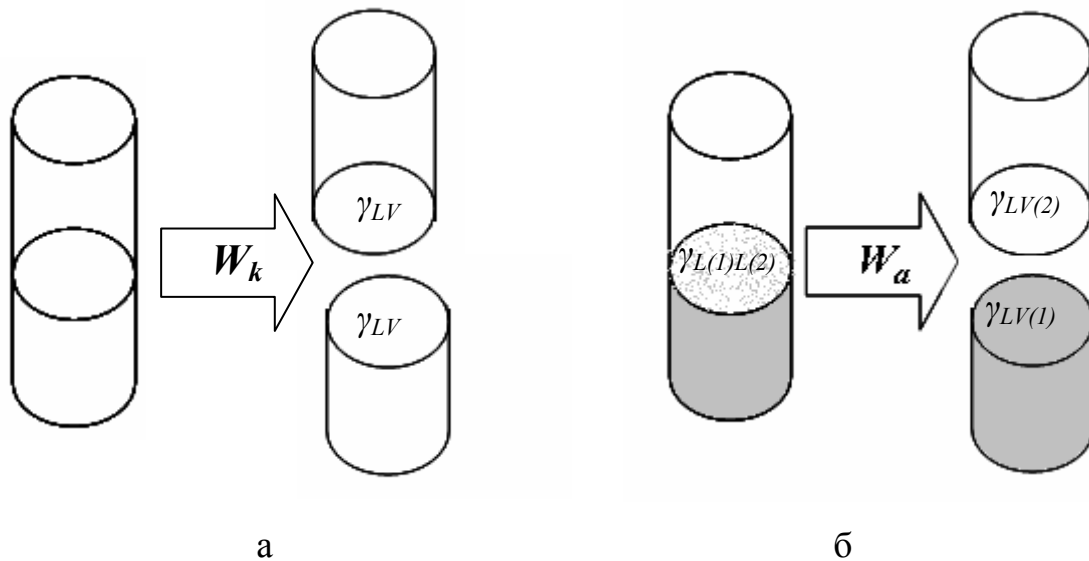


Рис.4. Схема, иллюстрирующая работу когезии (а) и работу адгезии (б) жидких фаз в среде газа.

В результате образуются поверхности двух фаз, характеризующиеся γ_1 и γ_2 , и исчезает межфазная поверхность с удельной свободной поверхностной энергией γ_{12} . Следует обратить внимание, что в определениях W_k и W_a , заложена обратимость процесса разделения одной или двух разных фаз. Сближение двух твердых фаз не сопровождается их полным слиянием, что в общем случае требует поправок в выражениях (2) и (3). Поскольку случай адгезии двух изначально твердых фаз здесь рассматриваться не будет, в дальнейшем для определения работы адгезии будет использовано выражение (3).

Сопоставление величин W_k и W_a может оказаться весьма полезным для прогнозирования прочностных характеристик и механизма разрушения ПКМ. Однако четкого критерия для такого прогноза в настоящее время пока

не выработано. Поскольку существование избыточной свободной энергии поверхности раздела фаз $F_s > 0$ обусловлено асимметрией межмолекулярных сил на границе раздела, удельная свободная поверхностная энергия, а также величина Wk будут зависеть от сил взаимодействия молекул (ионов) внутри фазы, которые определяются химической природой вещества. Величина Wa определяется, помимо межмолекулярных взаимодействий внутри контактирующих фаз, мерой сбалансированности сил на границе раздела при взаимодействии молекул (ионов) различных фаз.

Взаимодействие между ионами (в том числе, молекулярными) реализуется посредством кулоновских сил. Согласно закону Кулона (1785), сила f , возникающая при взаимодействии двух точечных зарядов q_1 и q_2 в вакууме на расстоянии r , определяется выражением

$$f = q_1 q_2 / r^2,$$

из которого следует, что потенциальная энергия кулоновского взаимодействия $U_{kul}(r) \sim 1/r$.

Взаимодействие незаряженных молекул (ван-дер-ваальсово взаимодействие) имеет электрическую природу и складывается из сил притяжения (ориентационных, индукционных и дисперсионных) и сил отталкивания.

Количественной характеристикой межмолекулярного взаимодействия является потенциальная энергия U , которая является суммой потенциальных энергий притяжения и отталкивания: $U = U_{att} + U_{rep}$ (рис.5). Как правило, межмолекулярное притяжение реализуется комплексом сил и сильно зависит от химической природы взаимодействующих фаз, поэтому деление по величине U для различных типов взаимодействия достаточно условно. Более важно иметь представление о расстояниях, на которых проявляется действие межмолекулярных сил.

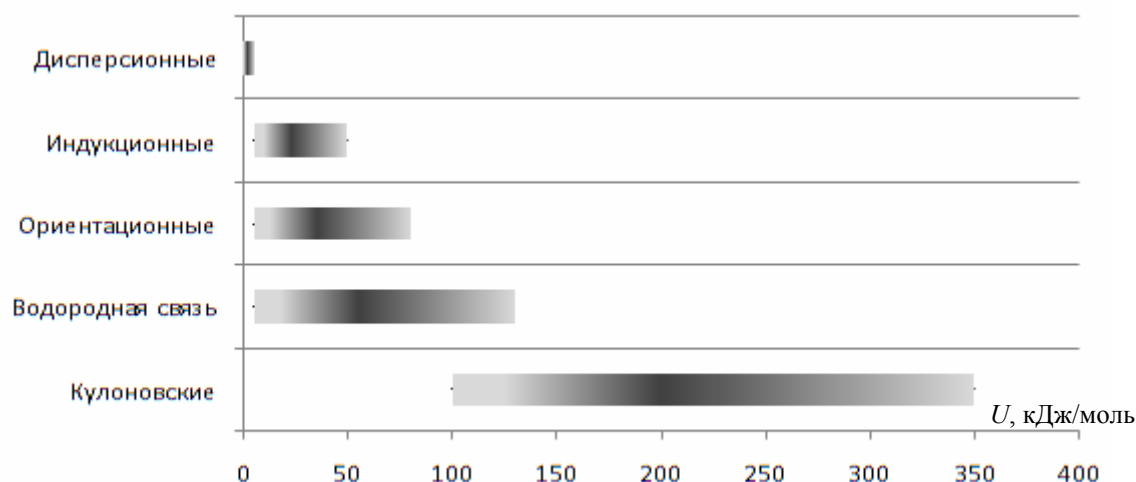


Рис.5. Соотношение энергий нековалентных связей структурных единиц фазы U (кДж/моль), обеспечиваемых различными межмолекулярными силами.

Ориентационные силы действуют между полярными молекулами, обладающими дипольным моментом $\mu > 0$. Взаимодействие диполей зависит от их взаимной ориентации, что и дало название силам диполь-дипольного взаимодействия. Эти силы максимальны, когда дипольные моменты молекул располагаются вдоль одной линии (рис.6) благодаря тому, что в этом случае расстояния между разноимёнными зарядами меньше, чем между одноимёнными.



Рис.6. Схема диполь-дипольного взаимодействия.

В результате притяжение диполей превосходит их отталкивание. Тепловое движение непрерывно хаотично меняет ориентацию полярных молекул, но среднее по всевозможным ориентациям значение силы имеет величину, не равную нулю. Согласно статистической теории дипольных моментов

Кеезома (1912), потенциал ориентационного взаимодействия одинаковых молекул $U_{or}(r) \sim -\mu^4/r^6$, разных молекул (1) и (2): $U_{or}(r) \sim -\mu_1^2 \mu_2^2/r^6$.

Индукционные силы возникают при взаимодействии полярной и неполярной молекул. Полярная молекула создаёт электрическое поле, которое поляризует неполярную молекулу. В результате происходит смещение электрических зарядов, равномерно распределённых по объёму молекулы до взаимодействия. В результате у неполярной молекулы индуцируется дипольный момент. Усреднение взаимодействий по всем возможным ориентациям диполя, проведенное Дебаем (1920), привело к следующему выражению для потенциала индукционного взаимодействия одинаковых молекул: $U_{ind}(r) = -\alpha\mu^2/r^6$, молекул (1) и (2): $U_{ind}(r) = -(\alpha_1\mu_1^2 + \alpha_2\mu_2^2)/r^6$, где α - поляризуемость молекулы.

Природа *дисперсионных сил* Лондона-Ван-дер-Ваальса (1930) полностью была выяснена только после появления квантовой механики. Их возникновение обусловлено тем, что даже нейтральные атомы представляют собой системы колеблющихся зарядов, вследствие чего мгновенное значение дипольного момента незаряженной молекулы $\mu_{inst} > 0$. Флуктуационно возникший диполь создаёт электрическое поле, поляризующее соседние молекулы. Энергия взаимодействия между неполярными молекулами есть средний результат взаимодействия всевозможных мгновенных диполей с дипольными моментами, которые они наводят в соседних молекулах благодаря индукции. Потенциальная энергия дисперсионного взаимодействия молекул (1) и (2) $U_{disp}(r) \sim -\alpha_1\alpha_2/r^6$. Дисперсионные силы действуют между всеми атомами и молекулами, так как механизм их появления не зависит от величины дипольного момента молекулы. Существенной особенностью дисперсионных взаимодействий является их аддитивность: для двух объемов конденсированных фаз, находящихся на расстоянии h , имеет место суммирование притяжения отдельных молекул.

Силы отталкивания возникают при тесном сближении двух молекул (атомов) вследствие несклонности их электронных облаков к перекрыванию.

По сравнению с энергией сил притяжения, потенциальная энергия отталкивания (U_{rep}) очень сильно убывает с увеличением расстояния r между ионами: $U_{rep}(r) \sim 1/r^{-12}$.

Результирующее взаимодействие между незаряженными молекулами приближенно описывается *потенциалом Ленарда-Джонса*:

$$U_{\Sigma} \approx -a/r^6 + b/r^{12},$$

где a и b – коэффициенты, из которого следует, что на расстояниях, превышающих диаметры взаимодействующих молекул, наиболее существенную роль играют силы притяжения.

В первом приближении удельная свободная поверхностная энергия может быть представлена как сумма дисперсионной γ^d и полярной γ^p составляющих: $\gamma = \gamma^d + \gamma^p$. Такое разделение целесообразно, поскольку дисперсионные взаимодействия существуют в объеме любой фазы.

Зависимость поверхностного натяжения жидкостей от их химической природы иллюстрируют данные табл.1. Для большинства жидкостей с ковалентным типом связи в молекулах величина $\gamma_{LV}^d \sim (20 \div 30)$ мДж/м², поэтому величину γ_{LV} определяют не скомпенсированные на границе раздела полярные взаимодействия.

Таблица 1. Поверхностное натяжение γ_{LV} (мДж/м²) различных жидкостей при 20°С; γ_{LV}^d и γ_{LV}^p – компоненты γ_{LV} , обусловленные дисперсионными и полярными межмолекулярными взаимодействиями в объеме жидких фаз.

жидкость	γ_{LV}	γ_{LV}^d	γ_{LV}^p
азот ($T = 80$ К)	8,3	-	-
октан	21,8	21,8	0
этиленгликоль	48,3	29,3	19,0
вода	72,6	21,8	50,8
ртуть	471,6	200,0	271,6

Для полимеров, и особенно для полимерных пленок вклад γ_{SV}^d и γ_{SV}^p зависит не только от структуры полимерных цепей, но и от морфологии

поверхностей, на которую существенное влияние оказывает предыстория изготовления образцов (способ формирования пленок, природа и скорость испарения растворителя, отжиг и т.д.). Например, концентрация и структура кристаллитов на поверхности частично кристаллических полимеров определяют величину γ_{SV}^p , а плотность упаковки макромолекул в поверхностном слое – величину γ_{SV}^d . Сопоставление γ_{SV}^d с молярным объемом и газопроницаемостью полимеров показывает, что γ_{SV}^d может служить индикатором изменения свободного объема полимера (табл.2).

Таблица 2. Взаимосвязь удельной свободной поверхностной энергии метатезисных полиноборборненов γ_{SV} с их молярным объемом V_m и газопроницаемостью Q .

полимер			
γ , мДж/м ²			
γ_{SV}	24	19	16
γ_{SV}^p	4	4	4
γ_{SV}^d	20	15	12
V_m , см ³ /моль	95,9	180,4	237,1
Q (O ₂), Ва	3	21	95
Q (H ₂), Ва	26	90	375

Для прогноза адгезии полимеров необходимо учитывать, какие силы межмолекулярного взаимодействия действуют внутри фаз адгезива и субстрата и какие из них могут быть сбалансированы при взаимодействии молекул различных фаз на границе раздела. Данные табл.3 иллюстрируют увеличение Wa воды к полимерам при увеличении полярности полимерной фазы, которую характеризует полярная составляющая удельной свободной поверхностной энергии полимера γ_{SV}^p .

Таблица 3. Удельная свободная поверхностная энергия полимеров γ_{SV} и работа адгезии Wa воды к поверхности полимеров при 20°C; γ^d_{SV} и γ^p_{SV} – дисперсионная и полярная составляющие γ_{SV} .

полимер	$\gamma_{SV}, \text{мДж/м}^2$	$\gamma^d_{SV}, \text{мДж/м}^2$	$\gamma^p_{SV}, \text{мДж/м}^2$	$Wa, \text{мДж/м}^2$
тефлон	20	20	0	42
полиэтилен	31	31	0	52
полипропилен	33	33	0	53
полистирол	44	41	3	84
полипропиленкетон	28	16	12	86
полиэтиленкетон	35	23	12	94
полиэтилентерефталат	33	13	20	97

Помимо химической природы граничащих фаз, величины γ , Wa и Wk зависят и от других факторов. Рассмотрим эти зависимости для поверхностного натяжения жидкостей как для самого простого случая.

1) Температура. Для всех однокомпонентных жидкостей

$$d\gamma_{LV}/dT < 0,$$

причем для многих жидкостей эта зависимость близка к линейной:

$$\gamma_{LV} = \gamma_{LV(0)} - \alpha(T - T_0),$$

где α – эмпирическая постоянная.

2) Заряд поверхности. Эта зависимость, обусловленная тем, что взаимное отталкивание одноименных зарядов уменьшает работу по образованию единицы новой поверхности, описывается уравнением Липпмана:

$$- d\gamma_{LV}/d\varphi = \rho_S,$$

где φ – электрический потенциал поверхности, ρ_S – плотность электрического заряда поверхности. Значение γ_{LV} максимально в *точке нулевого заряда* при $\rho_S = 0$.

3) Кривизна поверхности. Зависимость поверхностного натяжения $\gamma_{LV}(r)$ от радиуса кривизны наблюдается для капель радиусом (10÷100)нм и приближенно описывается формулой Толмена:

$$\gamma_{LV}(r)/\gamma_{LV}(\infty) = 1/(1+2\delta/r),$$

где r – радиус кривизны поверхности капли, для которой учитывается размерная зависимость $\gamma_{LV}(r)$, δ – длина Толмена, равная по порядку величины толщине поверхностного слоя, $\gamma_{LV}(\infty)$ соответствует плоской поверхности. Строгая зависимость $\gamma_{LV} = f(r)$ описывается уравнением Гиббса-Толмена-Кенига-Баффа, не имеющим аналитического решения. Для очень малых радиусов кривизны используется уравнение Русанова:

$$\gamma_{LV}(r) = Kr,$$

где коэффициент $K = \text{Дж/м}^3$ зависит от состава граничащих фаз и температуры.

Экспериментальные исследования влияния различных факторов на удельную свободную поверхностную энергию очень требовательны к химической чистоте контактирующих фаз, поскольку γ – величина, чувствительная к наличию примесей. Возможности эффективного регулирования удельной свободной поверхностной энергии различных межфазных границ обеспечивает явление адсорбции.

7. Адсорбция

Адсорбция – это изменение количества вещества компонента системы в поверхностном слое n_S по сравнению с его количеством в объемной фазе n_V . Количественной мерой адсорбции служит величина адсорбции, отнесенная к единице площади поверхности раздела:

часто называемая просто адсорбцией,

$$\Gamma = (n_S - n_V)/\Omega.$$

$[\Gamma] = \text{моль/м}^2$; при измерении адсорбции на поверхности твердого тела иногда используют $[\Gamma] = \text{моль/г}$. Также, особенно при совместной адсорбции двух и более компонентов используют $[\Gamma] = \text{г/м}^2$ или г/г.

Существует ряд термодинамических теорий, описывающих адсорбцию на различных межфазных границах. Для анализа адгезии представляет интерес уравнение адсорбции Гиббса, связывающее удельную свободную поверхностную энергию межфазных границ с величиной адсорбции:

$$d\gamma = -\sum \Gamma_i d\mu_i,$$

где μ_i – химический потенциал i -компонента. Для двухфазной трехкомпонентной системы (например, раствор на границе с насыщенным паром), близкой к идеальной в объеме при постоянной температуре T уравнение Гиббса принимает вид:

$$\Gamma = -(c/RT) \cdot d\gamma/dc \quad (4),$$

где c – концентрация растворенного вещества, R – универсальная газовая постоянная, T – температура.

Поскольку величина Γ в ур.4 является избыточной величиной, $\Gamma < 0$ соответствует недостатку вещества в поверхностном слое по сравнению с объемом фазы, а $\Gamma > 0$ – концентрированию вещества в поверхностном слое. Вещества, для которых $\Gamma > 0$, называются *поверхностно-активными веществами* (ПАВ). ПАВ обладают дифильным химическим строением (рис.7). неполярная или гидрофобная часть молекулы представляет собой углеводородный фрагмент. Полярная или гидрофильная часть может быть нейтральной (неионогенные ПАВ), заряженной положительно (катионные ПАВ) или отрицательно (анионные ПАВ). Существуют ПАВ с более сложным химическим строением, чем схематично изображенное на рис. 7.

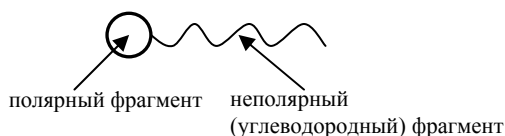


Рис.7. Схематичное изображение простейшей молекулы ПАВ.

Их молекулы могут содержать два гидрофобных фрагмента и один гидрофильный (гемини-ПАВ), два гидрофильных фрагмента и один гидрофобный (болаформные ПАВ); при

различном знаке заряда полярных групп болаформных ПАВ их называют цвиттер-ионными. Поверхностную активность проявляют многие полимеры. Благодаря дифильному строению молекулы ПАВ способны

концентрироваться на границе раздела фаз ориентируясь, в соответствии с правилом уравнивания полярностей Ребиндера, таким образом, чтобы максимально скомпенсировать разность полярностей этих фаз (рис.8).

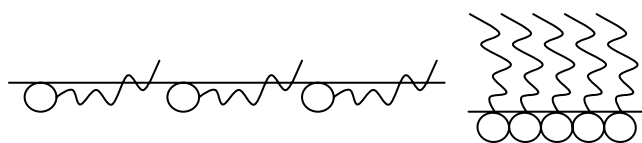


Рис.8. Ориентация молекул ПАВ на границе раздела «водный раствор-воздух» при малой (слева) и большой (справа) концентрациях в растворе.

Чем больше разность полярностей контактирующих фаз, тем менее сбалансированы силы

взаимодействия молекул различных фаз на границе раздела, а следовательно, больше межфазная энергия γ . Таким образом, разность полярностей контактирующих фаз является стимулом для адсорбции ПАВ.

Характеристикой ПАВ является *поверхностная активность*

$$G = -\lim(dy/dc)_{c \rightarrow 0},$$

показывающая способность ПАВ снижать поверхностную энергию на подвижной границе раздела (LV или LL). В соответствии с правилом Траубе, в пределах гомологического ряда G увеличивается в 3-3,5 раза при увеличении длины углеводородного фрагмента молекулы ПАВ на одну метиленовую ($-\text{CH}_2-$) группу.

Другая важная характеристика ПАВ – гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ) – число, выражающее степень гидрофильности или гидрофобности ПАВ. Для вычисления ГЛБ существует ряд приемов. Наиболее часто применяется формула Дэвиса, связывающая ГЛБ с коэффициентом распределения ПАВ между углеводородной и водной фазами:

$$\text{ГЛБ} = 7 + 0,36 \ln (C_v/C_m),$$

где C_v и C_m – концентрации ПАВ в водной и углеводородной (масляной) фазах соответственно. При увеличении ГЛБ увеличивается гидрофильность ПАВ. При ГЛБ = 7 ПАВ имеет одинаковое сродство как к воде, так и к углеводороду.

Уравнение (4) описывает адсорбцию ПАВ не только на подвижных межфазных границах, но и на границе «твердое тело - жидкость». В целом

адсорбция ПАВ приводит к уменьшению удельной свободной поверхностной энергии границы раздела. Обратный эффект наблюдается, например, при хемосорбции (см. стр.36).

8. Смачивание

Необходимым и очень важным этапом в изготовлении волокнистых ПКМ является смачивание жидким связующим (адгезивом) поверхности волокна (субстрата). От характера смачивания во многом зависит качество поверхности раздела «адгезив-субстрат».

Смачивание – явление, происходящее при контакте жидкости с поверхностью твердого тела. В зависимости от числа контактирующих фаз различают два случая смачивания – иммерсионное и контактное. В иммерсионном смачивании участвуют только две фазы – жидкость и твердое тело. Как правило, оно имеет место при смачивании порошков. При контактном смачивании наряду с жидкостью и твердым телом присутствует третья фаза – газ или другая жидкость.

Количественной характеристикой контактного смачивания является краевой угол $[\theta]$ = град – угол, вершина которого находится на периметре смачивания – линии контакта трех фаз (ЛТК), одна сторона принадлежит



Рис. 9. Фотография мениска воды между элементарными волокнами «Torayca», выполненная на оптическом микроскопе; увеличение X200.

поверхности «твердое тело-смачивающая жидкость», другая является касательной к поверхности смачивающей жидкости.

Краевые углы обычно измеряют с помощью горизонтального микроскопа с

гонометрической приставкой, по фото- или видеоизображению (рис.9), реже - интерферометрически, методами капиллярного подъема или наклоняющейся пластинки. Для расчетов используют краевые углы каплей радиуса $1 \div 2$ мм (объем $10 \div 20$ мкл). При очень малых размерах каплей необходимо учитывать зависимость γ_{LV} от размера капли. При очень больших размерах капли действие силы тяжести искажает значение краевого угла. Для того, чтобы этого не происходило, должно соблюдаться условие $r^2 \ll a^2 = 2\gamma_{LV}/\Delta\rho g$, где r – радиус капли, a – капиллярная постоянная, $\Delta\rho$ – разность плотностей жидкости и газа, g – ускорение свободного падения.

Величина равновесного краевого угла определяется законом Юнга (1804):

$$\cos\theta = (\gamma_{SV} - \gamma_{SL}) / \gamma_{LV} \quad (5).$$

В зависимости от значений θ различают следующие случаи:

- $0 < \theta < 90^\circ$ (острый угол) – смачивание твердой поверхности жидкостью;
- $\theta > 90^\circ$ (тупой угол) – несмачивание или плохое смачивание;
- $\theta \rightarrow 0$ (равновесный угол не устанавливается) – растекание.

При смачивании в среде газа различают краевые углы натекания θ_a и оттеkania θ_r ; θ_a устанавливается при нанесении капли жидкости на твердую поверхность (рис.10а), θ_r – при подведении пузырька воздуха к поверхности образца, погруженного в жидкость (рис.10б). Краевые углы избирательного смачивания $\theta_{ис}$ формируются при контакте двух не смешивающихся жидкостей (чаще всего воды и углеводорода) с твердой поверхностью (рис.10в).

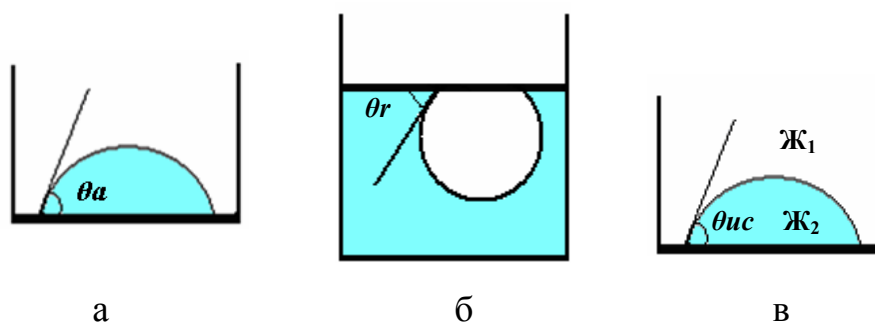


Рис.10. Схема определения углов натекания (а) оттеkania (б), избирательного смачивания (в).

При измерениях значения θ принято отсчитывать в сторону смоченной поверхности, при избирательном смачивании – в сторону более полярной фазы. Так, при $0 < \theta_{ис} < 90^\circ$ твердая поверхность лучше смачивается водой, чем углеводородом и является *гидрофильной* или *олеофобной*. При $90^\circ < \theta_{ис} < 180^\circ$ поверхность лучше смачивается углеводородом, чем водой и является *олеофильной* или *гидрофобной*. Дальнейшее изложение закономерностей смачивания, общих для всех случаев, будет рассмотрено для θ_a .

Подстановка уравнений (2) и (3) в уравнение Юнга (5) приводит к выражению:

$$\cos\theta = 2Wa/Wk - 1 \quad (6),$$

где Wa – работа адгезии смачивающей жидкости к твердому телу, Wk – работа когезии жидкости. Из соотношения (6) следуют термодинамические условия смачивания:

$\frac{1}{2}Wk < Wa < Wk$ – смачивание;

$Wa < \frac{1}{2}Wk$ – несмачивание;

$Wa > Wk$ – растекание; величина $Wp = Wa - Wk$ называется *работой растекания*.

Физический смысл выражения (6) заключается в том, что величина краевого угла смачивания определяется соотношением сил межмолекулярного взаимодействия внутри жидкой фазы и между молекулами жидкости и твердого тела на поверхности раздела. Например, на поверхности тефлона и боросиликатного стекла равновесные значения краевых углов капель воды составляют 118° и 3° соответственно (рис. 11).

Силы когезии способствуют тому, чтобы капля воды оставалась сферой после контакта с поверхностью. Силы адгезии способствуют увеличению площади контакта «твердое тело-жидкость». Взаимодействие воды с тефлоном на поверхности раздела реализуется только за счет дисперсионных сил, поскольку неполярный тефлон может сбалансировать только ненасыщенные дисперсионные взаимодействия на границе с водой. Во

взаимодействии воды со стеклом, помимо дисперсионных, принимают участие недисперсионные взаимодействия. Таким образом, при смачивании тефлона силы когезии воды преобладают над силами адгезии воды к твердой поверхности, а при смачивании стекла наблюдается обратная ситуация. Это и приводит к существенным различиям в равновесных значениях θ .

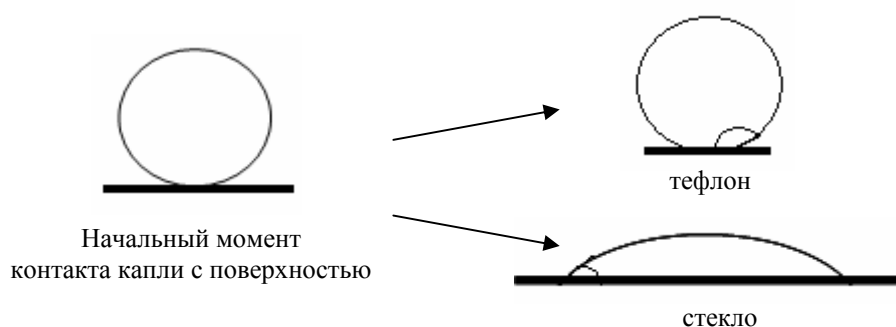


Рис.11. Схема процесса установления равновесного краевого угла при контакте капли воды с различными поверхностями.

Скорость установления равновесного краевого угла зависит от многих факторов, в том числе – от шероховатости и химической однородности твердой поверхности. Чувствительность θ к энергетической неоднородности поверхности, связанной с ее микрорельефом, зависит от концентрации и морфологии дефектов, а также от ориентации дефектов (впадин и выступов) по отношению к перемещению ЛТК – периметра смачивания и составляет от нескольких нанометров до нескольких микрон. Величина краевого угла на шероховатой поверхности θ_w связана с величиной угла на идеально гладкой поверхности θ_0 уравнением Венцеля – Дерягина:

$$\cos\theta_w = K\cos\theta_0,$$

где K - коэффициент шероховатости поверхности; $K = S_w/S_0$, где S_w и S_0 – площади реальной и идеально гладкой поверхностей соответственно. Как правило, при смачивании увеличение шероховатости поверхности способствует уменьшению краевого угла, а в случае плохого смачивания крайевой угол увеличивается при увеличении шероховатости (табл.4).

При формировании ПКМ необходимым условием хорошей адгезии волокна к связующему является смачивание жидким связующим поверхности волокна. Небольшое значение θ (в идеале $\theta \rightarrow 0$) способствует тому, чтобы площадь контакта волокна и связующего была максимальна. Тем не менее, следует избегать быстрого растекания связующего по поверхности волокна, концентрация дефектов на которой, как правило, высока. При достаточной глубине впадин на поверхности волокна и быстром распространении фронта жидкого связующего возможно задержание пузырьков воздуха в дефектах поверхности. Это может привести к возникновению дефектов на межфазной поверхности уже на самой начальной стадии формирования адгезионного соединения.

Таблица 4. Значения θ_a и θ_r воды на поверхности полимеров и значения коэффициента шероховатости K ; $[\theta] = \text{град}$

поверхность	θ_a	θ_r	θ_a	θ_r	K
полипропилен	101	98	115	70	2,2
полиэтилен	96	94	103	81	2,2
полистирол	86	83	86	83	1,0
	пластинки		пленки		

Систематические исследования чувствительности θ к наличию на поверхности функциональных групп до сих пор не осуществлены, несмотря на то, что даже незначительное изменение химического состава поверхности вызывает изменение величины краевого угла.

Таблица 5. Зависимость краевых углов капель воды на поверхности отвержденного связующего ЭНФБ и степени раскрытия эпоксидных групп φ ЭНФБ от содержания модификатора – полиамидокислоты ω .

$\omega, \%$	0	1	2	3	5
$\theta_a, \text{град}$	75	71	66	64	68
$\varphi, \%$	7	7	46	60	45

Данные табл. 5 наглядно иллюстрируют чувствительность θ к изменению химического состава поверхности отвержденного связующего в результате

соотверждения эпоксиноволачной смолы при различном содержании модификатора. При малых добавках модификатора (до 1%) краевые углы даже более чувствительны к изменению состава поверхности, чем метод ИК-Фурье спектроскопии.

Возможность оценить степень энергетической неоднородности твердой поверхности с точки зрения наличия на ней участков с различной смачиваемостью (в том числе – из-за химической неоднородности) дает теория смачивания гетерогенных поверхностей. В самом простом случае, если поверхность состоит из двух типов участков, краевой угол на ней определяется уравнением Касси-Бакстера:

$$\cos\theta = x\cos\theta_1 + (1-x)\cos\theta_2 \quad ,$$

где x – доля участков, характеризующихся краевым углом θ_1 , $(1-x)$ – доля участков с краевым углом θ_2 .

Измерение краевых углов является необходимым этапом при аттестации поверхностей твердых тел. Как правило, для характеристики твердых поверхностей используют краевые углы натекания воды $\theta_a(w)$. В случае смачивания на воздухе при $\theta_a(w) > 90^\circ$ поверхность считается гидрофобной, при $\theta_a(w) < 90^\circ$ – гидрофильной. Для получения наиболее полной информации о свойствах поверхности крайне важно измерение краевых углов $\theta_a(w)$ и $\theta_r(w)$. Гистерезис краевых углов $\Delta\theta = \theta_a - \theta_r$ близок к нулю только для гладких и химически однородных поверхностей (табл.4).

Эффективными регуляторами смачивания являются ПАВ и их смеси.

Часто ПАВ вводят в состав полимерных связующих для улучшения смачивания. Как следует из закона Юнга (5) и уравнения Гиббса (4), введение ПАВ в жидкую фазу способствует улучшению смачивания за счет адсорбции на поверхности раздела «раствор-воздух» и снижения γ_{LV} . Закономерности изменения θ при введении ПАВ зависят от характера адсорбции ПАВ на твердой поверхности (рис. 12).

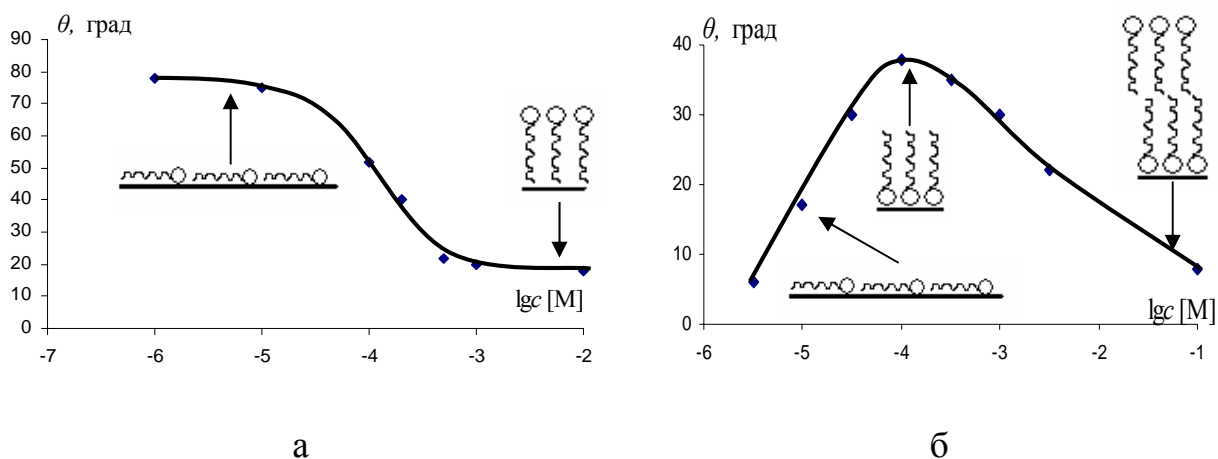


Рис.12. Влияние ориентации молекул ПАВ при адсорбции на границе «водный раствор – твердое тело» на вид изотерм смачивания – зависимостей краевых углов натекания растворов от концентрации ПАВ; а – смачивание полистирола растворами *пара-трет*-октилфенилового эфира декаэтиленгликоля; б – смачивание стекла растворами бромид гексадецилтриметиламмония.

В случае физической адсорбции неионогенного ПАВ на поверхности полистирола (рис.12а) ориентация молекул ПАВ приводит к гидрофиллизации поверхности, что соответствует уменьшению θ с ростом концентрации ПАВ в растворе. При хемосорбции катионного ПАВ на отрицательно заряженной поверхности стекла за счет электростатического притяжения вначале происходит гидрофобизация поверхности, которая приводит к увеличению γ_{SL} (рис.12б). При дальнейшем увеличении концентрации ПАВ адсорбируется в соответствии с правилом уравнивания полярностей с образованием бислоя, гидрофилизующего поверхность. Таким образом, в случае хемосорбции ПАВ зависимости θ от концентрации ПАВ в растворе имеют экстремальный характер.

Смачивание обычно сопровождается выделением тепла q . *Удельная теплота смачивания* – количество теплоты, выделившееся при смачивании единицы массы твердого тела – является важной характеристикой иммерсионного смачивания:

$$q = \varepsilon_{SV} - \varepsilon_{SL},$$

где ε_{SV} и ε_{SL} – полная поверхностная энергия поверхностей раздела «твердое тело-газ» и «твердое тело-жидкость» соответственно. Величина q зависит от удельной поверхности твердого тела – отношения суммарной площади поверхности к массе. Отношение теплот смачивания твердых поверхностей водой q_v и углеводородом q_m служит характеристикой гидрофильности:

$$\beta = q_v / q_m,$$

где β – коэффициент гидрофильности. Для гидрофильных поверхностей $\beta > 1$, для гидрофобных $\beta < 1$.

9. Определение работы адгезии полимерных связующих к волокнам.

Определение адгезионной прочности соединений «волокно-связующее» τ_0 представляет собой достаточно сложную задачу с точки зрения стандартизации экспериментальных образцов и условий измерений. Для определения адгезии связующего к волокну целесообразно использовать работу адгезии Wa – термодинамическую величину отражающую τ_0 .

Наиболее часто работу адгезии связующего к волокну рассчитывают по уравнению Юнга-Дюпре:

$$Wa = \gamma_{LV}(a) (1 + \cos\theta) \quad (7),$$

где $\gamma_{LV}(a)$ – поверхностное натяжение жидкого связующего (адгезива), θ – равновесный краевой угол натекания адгезива на поверхности волокна. Однако часто θ экспериментально определить не удастся: для высоковязких связующих время его установления велико, а при хорошем смачивании поверхности волокна связующим краевой угол достаточно мал, и получить надежно измеряемое значение его достаточно сложно. Если речь идет о расплаве связующего, экспериментальное определение θ и $\gamma_{LV}(s)$ значительно усложняется в аппаратном оформлении.

В общем случае работа адгезии жидкого связующего к волокну определяется выражением:

$$Wa = \gamma_{SV}(s) + \gamma_{LV}(a) - \gamma_{SL}(a/s) \quad (8),$$

где $\gamma_{SV}(s)$ – удельная свободная поверхностная энергия поверхности волокна (субстрата), $\gamma_{SL}(a/s)$ – межфазная энергия поверхности раздела «волоконно-связующее». Все эти величины поддаются экспериментальному определению.

Методы определения поверхностного натяжения жидкого связующего. Для определения $\gamma_{LV}(a)$ существует большое число независимых методов. Рассмотрим некоторые из них.

Метод уравнивания пластинки или метод Вильгельми основан на измерении силы, необходимой для уравнивания тонкой пластинки, погруженной в жидкость. Поверхностное натяжение рассчитывают по формуле:

$$\gamma_{LV} \cdot \cos\theta = (m_L - m_V)g/2d,$$

где θ – краевой угол смачивания пластинки исследуемой жидкостью, m_V и m_L – массы пластинки на воздухе и пластинки, погруженной в жидкость, d – ширина пластинки. При определении γ_{LV} предпочтительно использовать пластинку из материала, хорошо смачиваемого исследуемой жидкостью $\cos\theta \rightarrow 0$. Существуют несколько вариантов реализации этого метода, использующие различные экспериментальные условия (погружение, уравнивание, отрыв пластинки).

Метод сталагмометрии основан на определении веса капли, отрывающейся под действием силы тяжести от плоской поверхности торцевого среза капилляра радиуса r . Связь поверхностного (межфазного) натяжения (γ_{LV}) и веса капли (P) выражается законом Тэта:

$$P = (2\pi \gamma_{LV} r) / k ,$$

где k – поправочный коэффициент для уточнения массы оторвавшейся капли, который находится из таблиц и зависит от соотношения радиуса капилляра и объема капли.

Теоретической базой для многих методов определения γ_{LV} служит уравнение Лапласа, описывающее поверхности раздела фаз, достаточно подвижные для образования равновесной формы (мениски, капли, пленки):

$$\Delta P + (\rho_2 - \rho_1)gz = \gamma_{LV} \left(\frac{1}{R_2} + \frac{1}{R_1} \right) \quad (9)$$

где γ_{LV} – поверхностное (межфазное) натяжение; ΔP – разность давлений с наружной и внутренней стороны искривленной поверхности (капиллярное давление); ρ_i – плотность фазы i ; g – ускорение свободного падения; z – расстояние по вертикали данной точки на границе раздела фаз от произвольной неподвижной точки; R_1, R_2 – главные радиусы кривизны в данной точке.

В рамках *метода капиллярного поднятия* величину γ_{LV} рассчитывают по формуле Жюрена для высоты капиллярного поднятия (опускания) H жидкости в капилляре круглого сечения радиуса r_o :

$$H = (2 \gamma_{LV} \cdot \cos\theta) / (\rho g r_o) \quad (10),$$

где θ – краевой угол смачивания материала капилляра исследуемой жидкостью, ρ – плотность жидкости. Формула (10) представляет собой результат решения уравнения Лапласа в приближении $R_1 = R_2$ в тонком капилляре радиуса r_o (жидкость вне капилляра имеет безграничную протяженность). Использование капилляров, хорошо смачиваемых жидкостью, позволяет избежать дополнительных экспериментальных трудностей, связанных с измерением θ .

Метод максимального давления основан на измерении максимального значения капиллярного давления $\Delta P_m = 2\gamma_{LV}/r$, возникающего на срезе капилляра, касающегося поверхности жидкости, пузырька воздуха сферической формы (r – радиус кривизны поверхности раздела фаз). Это значение определяется радиусом капилляра R : ΔP_m максимально при $R = r$. Метод часто используют как относительный, при этом поверхностное натяжение рассчитывают по уравнению

$$\gamma_{LV} = \gamma_{LV(\text{э})} \cdot l/l(\text{э}),$$

где l и $l(\text{э})$ – высоты подъема манометрической жидкости для исследуемой и эталонной жидкостей, $\gamma_{LV(\text{э})}$ – поверхностное натяжение эталонной жидкости, обычно воды.

Метод определения γ_{LV} по профилю капли жидкости в гравитационном поле основан на равновесии между гравитационными и поверхностными силами: $\gamma_{LV} = \rho g V$, где ρ – плотность капли, g – ускорение свободного падения, V – объем капли. Метод существует в двух модификациях: лежащей и висящей каплей. В методе висящей капли каплю формируют на кончике капилляра; в методе лежащей капли каплю помещают на твердую подложку. Поскольку уравнение (9), описывающее профиль капли, не имеет аналитического решения, существуют два подхода к определению γ_{LV} этим методом:

- а) приближенный классический – измерение характерных параметров профиля капли и определение поверхностного натяжения из таблиц, полученных путем численного или графического интегрирования уравнения Лапласа, подобных таблицам Башфорта и Адамса (1883), либо использование приближенных эмпирических/полуэмпирических формул.
- б) применение численных методов решения. В настоящее время широко используется метод цифровой обработки изображения капель.

Сущность метода Дю Нуи или отрыва кольца заключается в расчете γ_{LV} по усилию, которое потребуется для отрыва кольца известного радиуса от поверхности жидкости:

$$\gamma_{LV} = k \cdot F / 4\pi R_k \quad ,$$

где F – сила отрыва кольца радиуса R_k , k – поправочный коэффициент, зависящий от геометрии кольца. Значение k находят с помощью специальных таблиц, рассчитанных на основе численного интегрирования уравнения (9). Существуют варианты метода, использующие и другие фигуры, например сферу, конус, цилиндр.

Методы определения удельной свободной поверхностной энергии волокна.

Определение удельной свободной поверхностной энергии твердых тел γ_{SV} и, в особенности, волокон $\gamma_{SV}(s)$ представляет сложную экспериментальную задачу: для твердых тел не удается реализовать термодинамически обратимое увеличение поверхности раздела фаз, для получения достоверных

данных требуется достаточно большие образцы. Рассмотрим методы определения γ_{SV} , наиболее пригодные для определения $\gamma_{SV}(s)$ волокон.

Для кристаллических твердых тел существует ряд теоретических и экспериментальных методов определения γ_{SV} , базирующихся на представлениях о равновесных формах кристаллов. Поскольку для разных граней кристаллов γ_{SV} обычно разная, возникает вопрос, какую форму должен иметь кристалл данного объема для того, чтобы γ_{SV} его была минимальна. Ответ на этот вопрос дает теорема Вульфа (1901), которая формулируется следующим образом: внутри равновесного кристалла существует некоторая точка, расстояния от которой h_i до плоскости i пропорциональны $\gamma_{SV(i)}$.

К кристаллам применимо уравнение Кельвина, полученное для жидкости и связывающее увеличение равновесного давления пара P/P_o с кривизной поверхности:

$$RT \ln P/P_o = 2 \gamma_{SV} V/r,$$

где P и P_o – давление пара над искривленной и плоской поверхностью жидкости соответственно, V – молярный объем вещества, r – кривизна поверхности раздела. Применение теоремы Вульфа для относительно симметричных кристаллов дает выражение

$$\Delta r = -2\beta\gamma_{SV} / 3,$$

где β – сжимаемость кристалла. Также теорема Вульфа позволяет экспериментально определить γ_{SV} , изучив равновесную форму кристалла.

Для определения γ_{SV} пластичных твердых тел вблизи температуры плавления используется *метод нулевой ползучести*. Для расчета γ_{SV} используется выражение:

$$\gamma_{SV} = F_o/d,$$

где d – ширина образцов, F_o – вес груза, подвешенного к ним. Величину F_o определяют экстраполяцией линейной зависимости удлинения Δl образцов от веса груза F к $\Delta l = 0$.

Экспрессным методом определения γ_{SV} является *метод смачивания*. Принципиальная возможность определения γ_{SV} следует из уравнения Юнга

(5) при условии $\gamma_{SV} = \text{const}$. Поверхности твердых тел условно принято делить на высокоэнергетические ($\gamma_{SV} \geq 60$ мДж/м² или $\theta a(w) \leq 45^\circ$) и низкоэнергетические ($\gamma_{SV} \leq 60$ мДж/м² или $\theta a(w) \geq 45^\circ$). Для высокоэнергетических поверхностей (стеклянные, базальтовые, борные волокна, металлы) наличие прекурсионной пленки жидкости перед каплей приводит к изменению величины γ_{SV} , что значительно осложняет ее определение методом смачивания. Для низкоэнергетических поверхностей (углеродные и некоторые органические волокна, большинство полимеров) можно пренебречь наличием опережающей пленки жидкости перед каплей.

Для расчета γ_{SV} используют разные подходы, в основе которых лежит молекулярная теория смачивания Джирифалко-Гуда-Фоукса или макроскопическая модель термодинамического уравнения состояния. Преимущество подходов, базирующихся на молекулярной теории смачивания в том, что они позволяют определить полярную и дисперсионную составляющую γ_{SV} , что крайне важно для понимания принципов регулирования адгезии в конкретных системах.

В основе молекулярной теории смачивания лежат представления о межмолекулярных взаимодействиях твердого тела и смачивающей жидкости вблизи межфазной границы. В рамках этой теории удельная свободная поверхностная энергия границы раздела рассматривается как мера сбалансированности дисперсионных (d) и недисперсионных (полярных) (p) межмолекулярных взаимодействий, при этом вклад этих взаимодействий считается аддитивным:

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p \quad (11).$$

Поскольку спектр полярных межмолекулярных сил достаточно широк, выражение (11) можно записать в виде:

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^h + \gamma^k + \gamma^i + \gamma^{ab} \quad (12),$$

где индекс d относится к дисперсионным взаимодействиям, k – к ориентационным, i – к индукционным, h – к водородным связям, ab – к кислотно-основным (донорно-акцепторным) взаимодействиям. При развитии

молекулярной теории смачивания разные исследователи предлагали ряд допущений, позволяющих учесть вклад всех типов полярных взаимодействий в величину γ^p .

Согласно подходу Джирифалко и Гуда, при взаимной нерастворимости контактирующих фаз, имеющих одинаковый молярный объем и взаимодействующих только за счет вандерваальсовых сил, межфазная энергия границы раздела «твердое тело-смачивающая жидкость»

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - 2(\gamma_{SV} \gamma_{LV})^{1/2}.$$

В дальнейшем Фоукс сделал допущение, что если хотя бы одна из взаимодействующих фаз неполярна, то взаимодействие твердой и жидкой фаз реализуется за счет дисперсионных межмолекулярных сил (рис.13):

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - 2(\gamma_{SV}^d \gamma_{LV}^d)^{1/2} \quad (13).$$

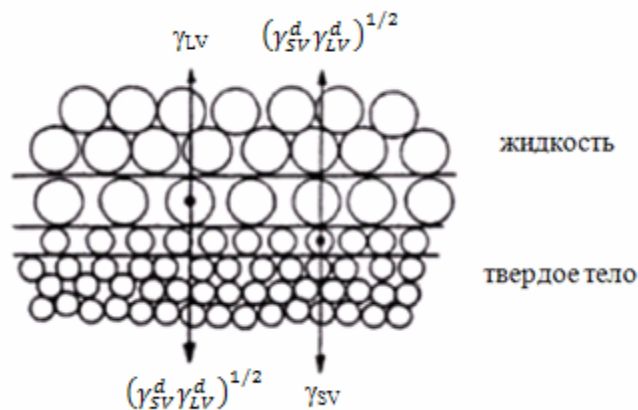


Рис.13. Схема межмолекулярных сил, действующих на границе неполярного твердого тела с полярной жидкостью.

Подстановка выражения (13) в уравнение Юнга (5) приводит к уравнению Джирифалко-Гуда-Фоукса-Юнга:

$$\cos\theta = -1 + [2(\gamma_{SV}^d \gamma_{LV}^d)^{1/2}] / \gamma_{LV} \quad (14),$$

которое дает возможность определить γ_{SV}^d твердой поверхности, используя краевой угол тестовой жидкости при условии, что одна из фаз неполярна. В настоящее время это уравнение чаще используется для определения дисперсионной составляющей поверхностного натяжения тестовых

жидкостей γ_{LV}^d по значению их углов натекания на неполярной поверхности (чаще всего, тефлоне), γ_{SV} которой известна.

Оуэнс и Вендт расширили концепцию Фоукса для тех случаев, когда на границе раздела фаз действуют и дисперсионные, и полярные силы (жидкость и твердое тело полярны):

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - 2(\gamma_{SV}^d \gamma_{LV}^d)^{1/2} - 2(\gamma_{SV}^p \gamma_{LV}^p)^{1/2},$$

подстановка которого в уравнение Юнга (5), приводит к выражению:

$$\cos\theta = -1 + 2[(\gamma_{SV}^d \gamma_{LV}^d)^{1/2} + (\gamma_{SV}^p \gamma_{LV}^p)^{1/2}] / \gamma_{LV} \quad (15)$$

которое независимо от Оуэнса и Вендта было предложено Кабли. Для определения γ_{SV} методом Оуэнса – Вендта – Кабли используют две методики. Одна заключается в измерении краевых углов ряда тестовых жидкостей с известными полярными γ_{LV}^p и дисперсионными γ_{LV}^d компонентами поверхностного натяжения. Преобразование уравнения (15) к виду

$$\frac{\gamma_{LV}(1 + \cos\theta)}{2(\gamma_{LV}^d)^{1/2}} = (\gamma_{SV}^d)^{1/2} + \left(\gamma_{SV}^p \cdot \frac{\gamma_{LV}^p}{\gamma_{LV}^d} \right)^{1/2}$$

дает возможность определить γ_{SV}^p и γ_{SV}^d из экспериментальной зависимости

$$\frac{\gamma_{LV} \cdot (1 + \cos[\theta])}{2(\gamma_{LV}^d)^{1/2}} = f \left(\left(\frac{\gamma_{LV}^p}{\gamma_{LV}^d} \right)^{1/2} \right),$$

тангенс угла наклона которой соответствует $(\gamma_{SV}^p)^{1/2}$, а отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат – $(\gamma_{SV}^d)^{1/2}$.

Другая методика – двухжидкостной метод – используется более широко. В рамках этого метода $\gamma_{SV} = \gamma_{SV}^d + \gamma_{SV}^p$ рассчитывают путем решения системы из двух уравнений

$$\begin{cases} (1 + \cos\theta_{L1}) \gamma_{LV(1)} = 2(\gamma_{LV(1)}^d \gamma_{SV}^d)^{1/2} + 2(\gamma_{LV(1)}^p \gamma_{SV}^p)^{1/2} \\ (1 + \cos\theta_{L2}) \gamma_{LV(2)} = 2(\gamma_{LV(2)}^d \gamma_{SV}^d)^{1/2} + 2(\gamma_{LV(2)}^p \gamma_{SV}^p)^{1/2} \end{cases}$$

где θ_{L1} и θ_{L2} - краевые углы каплей тестовых жидкостей на поверхности, $\gamma_{LV(1)}^p$, $\gamma_{LV(2)}^p$, $\gamma_{LV(1)}^d$, $\gamma_{LV(2)}^d$ – полярная и дисперсионная составляющие поверхностного натяжения тестовых жидкостей. В табл.6 представлены

энергетические характеристики различных волокон, полученные двухжидкостным методом.

Таблица 6. Удельная свободная поверхностная энергия волокон γ_{SV} , ее дисперсионная γ_{SV}^d и полярная γ_{SV}^p компоненты; $[\gamma] = \text{мДж/м}^2$.

ВОЛОКНО	γ_{SV}^d	γ_{SV}^p	γ_{SV}
углеродное «УКН-М-6К»	7	33	40
углеродное «Torayca T700SC-12000-50С»	9	43	52
органическое «СВМ»	4	56	60

В подходе к определению γ_{SV} методом смачивания, предложенным Ван Оссом, Чадхри и Гудом, учтено взаимодействие твердого тела и смачивающей жидкости за счет донорно-акцепторных связей γ^{ab} при допущении, что именно эти взаимодействия определяют величину γ^p , вклад в которую остальных видов недисперсионных сил (ур.12) пренебрежимо мал:

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^{ab} \quad (16).$$

Постулаты, положенные в основу подхода, привели к выражениям

$$(\cos\theta + 1) \gamma_{LV}^{LW} = 2(\gamma_{SV}^{LW} \cdot \gamma_{LV}^{LW})^{1/2} + 2(\gamma_{SV}^{ab} \cdot \gamma_{LV}^{ab})^{1/2} \quad \text{и}$$

$$(\cos\theta + 1) \gamma_{LV}^{LW} = 2(\gamma_{SV}^{LW} \cdot \gamma_{LV}^{LW})^{1/2} + 2(\gamma_{SV}^+ \cdot \gamma_{LV}^-)^{1/2} + 2(\gamma_{SV}^- \cdot \gamma_{LV}^+)^{1/2} \quad (17)$$

где γ_{SV}^{LW} и γ_{LV}^{LW} – вандерваальсовы компоненты поверхностной энергии соответствующих границ раздела, γ_{SV}^+ , γ_{LV}^+ и γ_{SV}^- , γ_{LV}^- – компоненты свободной энергии, обусловленные электроноакцепторными и электронодонорными взаимодействиями твердого тела с жидкостью соответственно. Для определения γ_{SV} в рамках данного подхода необходимы экспериментальные значения краевых углов трех тестовых жидкостей: неполярной жидкости, кислоты Льюиса и основания Льюиса для решения системы из трех уравнений вида (17). Следует отметить, что для полярных жидкостей кроме $\gamma_{LV}^{LW} = \gamma_{LV}^d$ необходимо знать γ_{LV}^- и γ_{LV}^+ .

В качестве тестовых жидкостей обычно используют воду, глицерин, дийодометан, формамид, этиленгликоль, диметилформамид, о-трикрезилфосфат, α -бромнафталин, диметилсульфоксид. Основные требования, предъявляемые к тестовым жидкостям – стабильность физико-химических характеристик при хранении и достаточно высокие значения γ_{LV} , которые обеспечивают достаточно большие, надежно измеряемые θ . Для широкого круга жидкостей определены $\gamma_{LV}^{LW} = \gamma_{LV}^d, \gamma_{LV}^p, \gamma_{LV}^-$ и γ_{LV}^+ . Следует отметить, что γ_{LV}^- и γ_{LV}^+ , полученные разными авторами для одной и той же жидкости, сильно различаются. Поэтому результаты определения γ_{SV} и ее составляющих часто не инвариантны по отношению к выбору тестовых жидкостей. Метод Ван Осса-Чадхри-Гуда более чувствителен к выбору тестовых жидкостей, чем метод Оуэнса-Вендта-Кабли.

В настоящее время проблема описания вклада полярных взаимодействий в значение удельной свободной поверхностной энергии межфазной границы «твердое тело-жидкость» окончательно не решена, и пока не выработана единая точка зрения на то, какое приближение использовать при расчетах γ_{SV} . Тем не менее, уравнения молекулярной теории смачивания находят широкое применение для определения γ_{SV} .

Методы определения межфазной энергии поверхности «волоконно-связующее».

Межфазная энергия поверхности раздела «твердое тело-жидкость» γ_{SL} в первом приближении может быть определена по эмпирическому правилу Антонова как разность $\gamma_{SL} = |\gamma_{SV} - \gamma_{LV}|$. Это правило обычно хорошо выполняется для границы раздела «жидкость-неполярное твердое тело». Экспериментально определить γ_{SL} достаточно сложно. Одним из немногих методов, которые подходят для этих целей, и, пожалуй, единственным, который пригоден для определения $\gamma_{SL}(a/s)$, является метод смачивания.

Величину γ_{SL} для низкоэнергетических твердых тел можно рассчитать по уравнениям молекулярной теории смачивания (13, 14). Для определения γ_{SL} поверхности раздела «полимер-жидкость» требуются специальные методики

из-за наличия на поверхности полимера лабильных макромолекул или функциональных групп, способных к изменению конформации или переориентации, а также из-за возможного включения жидкости в поверхностный слой полимера. Приоритетная работа, выполненная Рукенштейном, заключается в разработке методики определения методом смачивания равновесных значений межфазной энергии в модельных системах полимер-полярная жидкость (вода), полимер-неполярная жидкость (октан) и полимер, уравновешенный с неполярной жидкостью (октан)-полярная жидкость (вода).

Методика заключается в следующем. Полимерные образцы выдерживают в течение 1 суток в полярной или неполярной жидкостях, после чего измеряют краевые углы и на основании полученных данных проводят расчет энергетических характеристик поверхности полимера, уравновешенного с жидкой средой. Межфазную энергию на границе «полимер - вода» $\gamma_{S(W)W}$ рассчитывают по уравнению:

$$\gamma_{S(W)W} = \{(\gamma_{SW}^p)^{1/2} - (\gamma_W^p)^{1/2}\}^2 + \{(\gamma_{SW}^d)^{1/2} - (\gamma_W^d)^{1/2}\}^2 ,$$

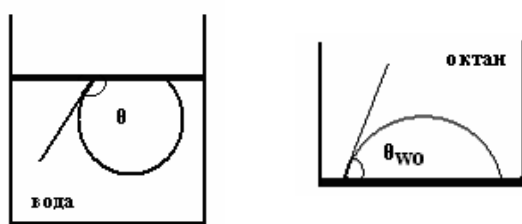
где γ_{SW}^p и γ_{SW}^d – полярная и дисперсионная составляющие удельной свободной поверхностной энергии полимеров, уравновешенных с водой, $\gamma_W^p = 50,8 \text{ мДж/м}^2$, $\gamma_W^d = 21,8 \text{ мДж/м}^2$ – полярная и дисперсионная компоненты поверхностного натяжения воды. Для расчета γ_{SW}^p , γ_{SW}^d используют уравнения:

$$\gamma_{SW}^p = (\gamma_W - \gamma_O - \gamma_{OW} \cdot \cos\theta_O)^2 / 4\gamma_W^p ,$$

где $\gamma_{OW} = 50,8 \text{ мДж/м}^2$ – межфазное натяжение на границе октан-вода, $\gamma_W = 72,6 \text{ мДж/м}^2$ и $\gamma_O = 21,8 \text{ мДж/м}^2$ – поверхностное натяжение воды и октана соответственно и

$$\gamma_{SW}^d = (\gamma_{OW} \cos\theta_O - \gamma_W \cdot \cos\theta_V + \gamma_O)^2 / 4\gamma_O ,$$

где θ_O и θ_V - краевые углы каплей октана и пузырьков воздуха, подведенных к поверхности полимера (рис. 14а).



а

б

Рис. 14. Схема измерения краевых углов по методике Рукенштейна; (а): θ соответствует θ_O или θ_V .

Для расчета равновесной межфазной энергии границы «полимер -октан» γ_{SO} используют уравнение

$$\gamma_{SO} = \gamma_{SO}^d + \gamma_{SO}^p + \gamma_O - 2(\gamma_{SO}^d \gamma_O)^{1/2},$$

где полярная составляющая межфазной энергии полимера,

насыщенного октаном, на границе с октаном $\gamma_{SO}^p = (\gamma_{OW} \cos \theta_{WO} + \gamma_W - \gamma_O)^2 / 4\gamma_W^p$, а дисперсионная составляющая межфазной энергии полимера на границе с октаном такая же, как на границе с воздухом $\gamma_{SO}^d \approx \gamma_S^d$; θ_{WO} – краевой угол капли воды на поверхности полимера, погруженного в октан (рис. 14б).

Расчет равновесного значения межфазной энергии «полимер, уравновешенный с октаном - вода» $\gamma_{S(O)W}$ проводят по уравнению:

$$\gamma_{S(O)W} = \gamma_{SW}^p + \{(\gamma_{SO}^d)^{1/2} - (\gamma_W^d)^{1/2}\}^2.$$

Таким образом, для расчета работы адгезии жидкого связующего к волокну можно использовать уравнения (7) или (8), предварительно определив все входящие в них величины. Однако при затвердевании связующего Wa изменяется, например, за счет протекания химических реакций на поверхности раздела, переориентации макромолекул связующего к поверхности волокна таким образом, чтобы минимизировать межфазную энергию поверхности раздела, возникновения дефектов на границе раздела за счет внутренних напряжений или изменения фазового состава и структуры поверхностного слоя. Поэтому при выборе компонентов для высокопрочных ПКМ корректнее использовать значения Wa отвержденного связующего к волокну.

Для расчета этой величины существует ряд выражений, базирующихся на уравнениях молекулярной теории смачивания в различных приближениях (ур. 11, 16):

$$Wa = 2[(\gamma_{SV}^d(s)\gamma_{SV}^d(a))^{1/2} + (\gamma_{SV}^p(s)\gamma_{SV}^p(a))^{1/2}] \quad (18),$$

где индексы (d) и (p) относятся компонентам удельной свободной поверхностной волокна и твердого связующего;

$$Wa = 2[(\gamma_{SV}^d(s)\gamma_{SV}^d(a))^{1/2} + (\gamma_{SV}^{ab}(s)\gamma_{SV}^{ab}(a))^{1/2}] = \\ = 2[(\gamma_{SV}^d(s)\gamma_{SV}^d(a))^{1/2} + (\gamma_{SV}^+(s)\gamma_{SV}^-(a))^{1/2} + (\gamma_{SV}^-(s)\gamma_{SV}^+(a))^{1/2}] \quad (19),$$

где индексы (ab) , $(+)$ и $(-)$ относятся компонентам удельной свободной поверхностной энергии поверхностной волокна и твердого связующего, обусловленными в целом кислотно-основными, электроноакцепторными и электронодонорными взаимодействиями этих фаз соответственно. Для расчета Wa по этим уравнениям необходимы данные о $\gamma_{SV}(s)$ и $\gamma_{SV}(a)$, их дисперсионных (d) и полярных (p) составляющих. Экспериментальное определение $\gamma_{SV}^d(s)$ и $\gamma_{SV}^p(s)$ является достаточно трудоемким процессом. Для высокоэнергетических волокон (базальтовых, стеклянных, борных) определение $\gamma_{SV}^d(s)$ и $\gamma_{SV}^p(s)$ весьма проблематично в связи с необходимостью учета адсорбции паров тестовой жидкости перед фронтом капли при измерении краевых углов (см.стр.41).

В связи с этим для оптимизации выбора связующего (состава связующего), обладающего наилучшими адгезионными характеристиками к волокну, целесообразно использовать модельные системы, например системы «полимер-жидкость, моделирующая полярную или неполярную фазы». Количественной характеристикой адгезии твердого полимерного связующего служат:

1) работа адгезии к полярной фазе (вода)

$$Wpp = \gamma_{SV}(s) + \gamma_w - \gamma_{S(w)w} \quad (20)$$

2) работа адгезии к неполярной фазе (октан)

$$Wdd = \gamma_{SV}(s) + \gamma_o - \gamma_{SO} \quad (21)$$

2) работа адгезии к полярной и неполярной фазам (вода, октан)

$$Wdp = \gamma_{SO} + \gamma_w - \gamma_{S(o)w} \quad (22).$$

Корреляции работы адгезии связующих к модельным жидкостям с прочностью на разрыв микропластиков на основе различных волокон и работой адгезии, рассчитанной другими способами (рис.14), являются

экспериментальным подтверждением корректности выбора жидкости в качестве модельной фазы.

Поскольку механическая прочность контакта адгезива и субстрата в адгезионном соединении определяется в основном полярными межмолекулярными взаимодействиями, в случае связующих с низкой вязкостью и невысокой молекулярной массой выбор связующего можно проводить на основании расчета работы адгезии отвержденного связующего к воде по уравнению Юнга-Дюпре (7). Об этом свидетельствуют близкие значения W_{pp} и $Wa(w)$ (рис.14).

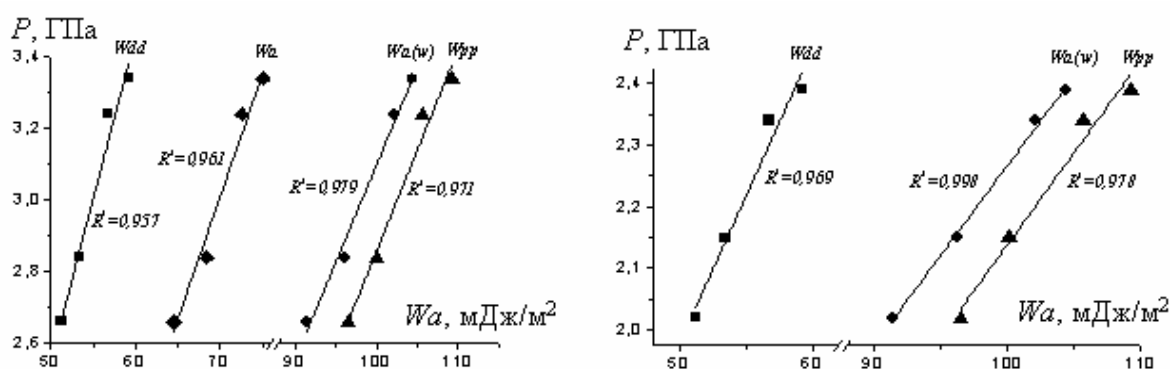


Рис.14. Зависимости прочности на разрыв микропластиков (P) на основе углеродного волокна «УКН» (а) и стеклянного волокна (б) при различном содержании модификатора в эпоксидном связующем от работы адгезии полимерного связующего к модельным полярной (W_{pp}), неполярной (W_{dd}) жидкости, к волокну (W_a) – расчет по (18), и воде ($W_a(w)$) – расчет по (7).

Данный подход имеет ограничения: он применим при разрушении ПКМ по механизму фрагментации волокон и при отсутствии диффузии связующего в волокно к прогнозу прочности.

Другим способом определения связующего или его состава, обеспечивающего максимальную Wa к волокну, является расчет по методу Бергер параметров кислотности (D) поверхности связующего и волокна:

$$D = 2 [(\gamma_{SV/L1}^{ab} + \gamma_{SV/L2}^{ab})^{1/2} - (\gamma_{SV/L3}^{ab} + \gamma_{SV/L4}^{ab})^{1/2}],$$

где $\gamma_{SV/L}^{ab}$ – межфазная энергия поверхности раздела «волокно или связующее – тестовая жидкость»; $L1, L2$ и $L3, L4$ – тестовые жидкости – кислоты (1,2) и основания (3,4) Льюиса. Значения $\gamma_{SV/L}^{ab}$ рассчитывают по уравнениям (19) и

(7) с использованием экспериментальных краевых углов натекания тестовых жидкостей на поверхности волокна или связующего. Связующее, для которого различие в параметрах кислотности субстрата и адгезива $\Delta D = |D_s - D_a|$ максимально, обеспечивает наилучшую адгезию и наиболее высокую прочность ПКМ.

Однако подход, учитывающий только дисперсионные и кислотно-основные взаимодействия ПС и наполнителя на межфазной границе, также не лишен недостатков. Главным из них является чрезвычайная чувствительность результатов эксперимента к выбору тестовых жидкостей, для которых кислотно-основные компоненты поверхностного натяжения, полученные разными авторами, сильно различаются. Кроме того, τ_0 определяется комплексом факторов: химическими реакциями при отверждении связующего вблизи межфазной границы, фазовым составом связующего, особенностями самоорганизации молекул модификатора связующего на границе раздела и т.д.. Все эти факторы необходимо учитывать при анализе адгезионных свойств полимеров. Поэтому подход к оптимизации выбора связующего для ПКМ с применением модельных жидкостей (ур. 20-22) является более универсальным по сравнению с существующими на сегодня подходами, использующими измерения краевых углов. Кроме того, это единственный подход, который позволяет прогнозировать выбор аппретов или связующих для гибридных армированных пластиков на основе волокон различной полярности.

Примером прогноза выбора аппрета при создании стеклопластиков на основе различных матриц могут служить данные табл.7. При совмещении стекловолокна с полярной полиамидной (ПА) матрицей более высокую прочность материала обеспечивает полимер с более высоким значением W_{pp} . Бóльшая прочность стеклопластика, при котором стекловолокно совмещено с неполярной полиэтиленовой (ПЭ) матрицей достигается при выборе аппрета с бóльшим значением W_{dp} .

Табл.7. Работа адгезии (W) в системах «полимер-модельная жидкость» и прочность на разрыв (P) однослойных стеклопластиков на основе полиэтиленовой (ПЭ) и полиамидной (ПА) матриц. РЕСО, ВЕСО – тройные строго чередующиеся сополимеры пропилена и этилена, бутена-1 и этилена с монооксидом углерода.

аппрет	W_{pp} , мДж/м ²	W_{dp} , мДж/м ²	P (ПА), МПа	P(ПЭ), МПа
РЕСО	107	55	109	124
ВЕСО	112	41	156	113

Таким образом, несмотря на то, что в настоящее время нет универсальной теоретической модели, которая описывает все возможные случаи взаимодействия жидкости с твердой поверхностью и остается много нерешенных вопросов относительно интерпретации данных метода смачивания, метод смачивания весьма информативен при прогнозировании адгезии связующих к волокнам.

10. Двойной электрический слой

Как правило, химическое взаимодействие адгезива и субстрата реализуется путем ковалентного связывания. При образовании донорно-акцепторной связи, являющейся разновидностью ковалентной, в зоне контакта адгезива и субстрата возникает двойной электрический слой (ДЭС).

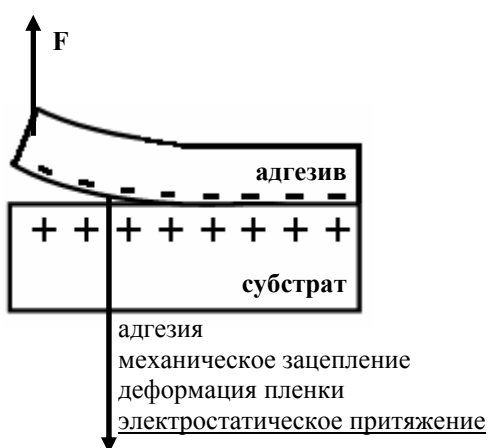


Рис.15. Работа отслаивания пленки адгезива от поверхности субстрата; F – сила отрыва.

Этот слой также может образоваться в результате предварительной механохимической активации или внешней поляризации хотя бы одного из компонентов адгезионного соединения. Представления о ДЭС весьма полезны для понимания факторов, обеспечивающих адгезионную прочность соединения «волоконно-связующее».

Простейшая модель ДЭС – модель плоского конденсатора (рис.15). Вклад ДЭС в адгезионную прочность определяется энергией элементарного взаимодействия донора и акцептора электронов и числом пар, участвующих в этом взаимодействии. С учетом неравномерного распределения донорно-акцепторных пар в зоне контакта адгезива и субстрата сила, обеспечивающая сцепление адгезива и субстрата за счет ДЭС, приходящаяся на единицу площади контакта, определяется выражением:

$$F^e = Ne^2/H^2 ,$$

где N – число пар, приходящихся на единицу площади контакта, e – эффективный заряд частицы донора или акцептора. H – расстояние между контактирующими поверхностями. Данное выражение является приближенным, поскольку оно не учитывает суммарное взаимодействие всех зарядов ДЭС.

Существование ДЭС проявляется при разъединении адгезива и субстрата (рис.15). На преодоление силы F^e тратится значительная часть внешнего воздействия при измерении τ_0 : энергия донорно-акцепторного взаимодействия на 2-3 порядка превосходит энергию межмолекулярного взаимодействия. Таким образом, адгезионную прочность можно варьировать, изменяя параметры ДЭС. Это может быть реализовано путем модифицирования контактирующих поверхностей функциональными группами, способными к донорно-акцепторному взаимодействию. Представления о ДЭС хорошо согласуются с критерием выбора компонентов для ПКМ на основании разности параметров кислотностей поверхностей адгезива и субстрата ΔD (см. стр.51).

Параметры ДЭС могут быть изменены путем наложения внешнего электрического поля или действия ионизирующего излучения; эффект от воздействия последнего может быть неоднозначен.

11. Диффузия и ее роль в обеспечении адгезии полимеров

В формировании поверхности раздела при контакте полимерных волокон со связующими значительную роль играют процессы диффузии адгезива в субстрат. Диффузия играет определяющую роль при формировании адгезионного соединения при температурах выше температур стеклования адгезива и субстрата. Вследствие диффузии толщина *переходных областей* в органопластиках значительно больше таковой для ПКМ на основе неорганических волокон и определяется не только химическим строением адгезива и субстрата, но и температурно-временными условиями формирования адгезионных соединений. *Переходная область* – зона, в пределах которой наблюдается диффузионный обмен между полимерными фазами, процессы микрореологического затекания в неоднородности, самопроизвольное диспергирование и формирование структуры межфазной границы. В состоянии термодинамического равновесия толщина переходной области совпадает с толщиной поверхности раздела, однако это практически недостижимо в технологическом процессе. В результате диффузии связующего возможно набухание волокон. Сочетание диффузии связующих с особенностями строения органических волокон приводит к тому, кроме адгезионного (по границе раздела) и когезионного (по волокну) разрушения в органопластиках наблюдается разрушение в приповерхностном слое волокна (фибрилярное расщепление). Поэтому представления о диффузионных процессах в полимерных системах необходимы для понимания процессов формирования и разрушения органопластиков.

Диффузия – самопроизвольное перемешивание структурных единиц вещества (в данном случае, макромолекул) вследствие теплового движения. Различают два случая диффузии – взаимодиффузию и самодиффузию. Взаимодиффузия имеет место при наличии градиента химического потенциала (чаще всего, обусловленного градиентом концентраций). При наличии градиента концентраций возникает поток частиц, направленный в сторону убывания концентрации. Характеристической величиной этого

процесса является коэффициент диффузии D : для одномерной диффузии вдоль оси x соотношение между потоком диффундирующего вещества $J_i = dn/dt$ (n – количество вещества, t – время) и градиентом его концентрации dc_i/dx в изотропной покоящейся среде описывается законом Фика:

$$J_i = -D \cdot dc_i/dx.$$

Таким образом, D численно равен плотности потока через единицу площади при заданном фиксированном градиенте концентрации. D можно рассматривать и как скорость, с которой система способна выравнять единичную разность концентраций. Такая интерпретация D весьма существенна в аспекте диффузии связующих в волокна, поскольку она, в частности, связана с подвижностью макромолекул и их фрагментов (звеньев, сегментов, боковых и концевых групп).

Скорость диффузии зависит от размеров диффундирующих частиц. Количественную связь между коэффициентом диффузии и радиусом частицы r выражает уравнение Эйнштейна-Смолуховского:

$$D = (RT)/(6\pi\eta rNa)$$

η – вязкость среды, в которой происходит диффузия, Na – число Авогадро. Если молекула имеет шарообразную форму, коэффициент диффузии связан с молекулярной массой молекулы M выражением

$$M = (R^3 T^3 \rho) / 162 \pi^2 \eta^3 Na^2 D^3,$$

где ρ – плотность вещества.

Самодиффузия (или трансляционная подвижность) реализуется при отсутствии градиента химического потенциала. При самодиффузии перемещение частиц вещества имеет хаотичный характер при нулевом суммарном потоке вещества. Характеристикой процесса самодиффузии является коэффициент самодиффузии $D^*_i = x^2/t$, где x – случайное смещение частицы, t – время наблюдения. Коэффициент самодиффузии связан с тепловой подвижностью частиц b соотношением:

$$D^* = kTb,$$

где k – постоянная Больцмана, T – температура.

Важным является заключение о единственности коэффициента диффузии в бинарной системе при постоянном объеме:

$$(D_1)_V = (D_2)_V \equiv (D)_V.$$

Коэффициент диффузии связан с коэффициентами самодиффузии компонентов соотношением:

$$(D)_V = (D^*_1 N_2 + D^*_2 N_1) \cdot (d \ln a_1 / d \ln N_1),$$

где a_1 - активность диффундирующего компонента (1), N – мольная доля соответствующего компонента.

Основным механизмом диффузии является вакансионный или дырочный механизм. Элементарный акт трансляционного перемещения диффундирующей частицы включает в себя образование вакансии – микрополости вблизи молекулы и обмен между ними. В рамках дырочной модели в полимерах и жидкостях одинаково распространены два подхода: модель активированной диффузии и модель свободного объема.

Согласно первой модели, перемещение молекулы произойдет в том случае, если она обладает энергией E , большей энергии активации диффузионного процесса E_D :

$$E > E_D = E_h + E_b + E_m,$$

где E_h - критическая энергия образования дырки, E_b - энергия диссоциации межмолекулярных связей, E_m – энергия активации движения в направлении вакансии, связанная с преодолением молекулой вязкого трения о функциональные группы сегментов, образующих полость. В рамках этой модели зависимость коэффициента диффузии D^* от температуры выражается уравнением:

$$D^* = D_o \exp(-E_D/RT),$$

где D_o – предэкспоненциальный множитель. Развитие этой модели связано с получением конкретных выражений для констант D_o и E_D или экспериментальных значений этих величин и установление их зависимостей от размера и формы молекул диффундирующего вещества.

В основу модели свободного объема заложен безактивационный механизм диффузии. Считается, что появление микрополости вблизи диффундирующей молекулы не требует дополнительных затрат энергии вследствие непрерывного распределения между различными областями жидкой или полимерной диффузионной сред присущего им свободного объема $V_{св} = V_T - V_O$; V_T и V_O - действительный и занятый удельный объем среды при температуре T . Для интерпретации экспериментальных данных используют выражение:

$$\ln(D^*/D^*_s) = B(1/f_s - 1/f),$$

где f – доля свободного объема среды, B – константа, индекс (S) относится к стандартному состоянию диффузионной среды. В рамках модели свободного объема проблема расчета и прогнозирования диффузионных параметров сводится к выбору стандартного состояния, определению его диффузионных характеристик и определению изменения свободного объема при переходе от стандартного состояния к реальному.

Таким образом, диффузия – результат последовательных периодических перескоков диффундирующих молекул из одного положения равновесия в другое. При диффузии полимеров в полимерных средах наряду с локальным характером движения в полимерных молекулах следует учитывать перемещение центра тяжести диффундирующих молекул. Предполагается, что оно происходит в результате последовательных случайных перестроек небольших участков цепи из одной конформации в другую. Эти движения изотропны и затрагивают лишь локальные конформации среды, не влияя на конформацию цепи в целом. Движение цепи, хотя и является следствием локальных движений небольших участков, обладает четко выраженной анизотропией: движение происходит только вдоль цепи.

При решении технологических проблем, связанных с явлением диффузии, исследования можно осуществлять по двум алгоритмам:

1) эксперимент → феноменологическая теория → D → феноменологическая модель процесса → реальный процесс;

2) молекулярно-кинетическая теория $\rightarrow D^* \rightarrow$ анализ термодинамического состояния системы \rightarrow феноменологическая модель процесса \rightarrow реальный процесс.

Адгезионная прочность соединения из двух полимеров определяется выражением:

$$\tau_o \sim [(2\rho_1/M_1)^{2/3}D_1^{1/2} + (2\rho_2/M_2)^{2/3}D_2^{1/2}] \cdot t^{(1-\beta)/2},$$

где ρ – плотность, M – молекулярная масса вещества. Это выражение получено на основании следующих положений диффузионной теории адгезии:

- 1) τ_o пропорциональна количеству макромолекул, продиффундировавших через границу раздела, и глубине их проникновения;
- 2) диффузия осуществляется перемещением концевых сегментов макромолекул, которые в начальный момент времени находились на поверхности раздела;
- 3) коэффициент диффузии является функцией времени t :

$$D = k_D t^{-\beta}$$

k – величина, характеризующая коэффициент диффузии отрезка макромолекулы, β – скорость изменения коэффициента диффузии во времени;

- 4) продиффундировавшие части макромолекул удерживаются в адгезиве и субстрате посредством межмолекулярных сил.

В настоящее время диффузионная теория адгезии получила развитие в отношении учета термодинамических, кинетических и фазовых характеристик системы «адгезив-субстрат», а также изучения и анализа механизма разрушения таких систем. Была разработана методология получения диаграмм фазового состояния полимерных смесей, измерения коэффициентов взаимо- и самодиффузии, определения межфазной энергии на границе двух полимеров, контроля характера разрушений с использованием методов аналитической электронной микроскопии. Проведена классификация систем «адгезив-субстрат» с точки зрения их

фазового равновесия: системы с аморфным равновесием; кристаллическим и аморфным равновесием; системы с аморфным равновесием при химическом взаимодействии компонентов.

Установлено, что в частично совместимых полимерных системах в результате взаимодиффузии возникают «слабые слои», характеризующиеся более низкой прочностью по сравнению с адгезивом и субстратом, по которым и происходит разрушение ПКМ. Этот термодинамически обоснованный факт подкрепляется еще и тем, что прочностные свойства большинства органопластиков не зависят от адгезионной прочности. В связи с этим актуальным научным направлением является развитие теорий и подходов, которые позволят осуществлять выбор компонентов для органопластиков путем моделирования строения переходных областей и расчету слабых граничных слоев. Такое моделирование возможно на основании данных о диаграммах фазового состояния, термодинамических параметров смешения и коэффициентов диффузии в системах «полимер-полимер». Кроме того, на основании моделирования возможен выбор оптимальных температурно-временных условий, обеспечивающих положительное влияние диффузии на прочностные свойства композита (заполнение волокна связующим, снятие остаточных напряжений) и нивелировать ее отрицательное влияние на целостность и прочность волокна.

12. Методы измерения адгезионной прочности соединения «волокну-связующее»

Существующие методы определения τ_0 можно условно разделить на макро- и микромеханические. Объектами исследования макромеханических методов являются реальные ПКМ – слоистые пластики, механические испытания которых проводят при различных видах нагружения. Если адгезив и субстрат находятся в твердом состоянии, τ_0 определяется напряжением (сдвиг, отрыв, кручение), необходимым для разрушения адгезионного

соединения. Если компоненты соединения находятся в высокоэластическом состоянии, τ_o определяется усилием отслаивания адгезива от субстрата.

Объекты микромеханических методов – волокна вместе с прилегающим к ним слоем связующего – представляют собой элементарную ячейку волокнистого композита. Чтобы максимально приблизиться к реальным ПКМ, необходимо измерять адгезионную прочность именно в такой ячейке, поскольку для большинства волокон, используемых в настоящее время, невозможно приготовить образцы в виде пластин с поверхностью, идентичной поверхности волокон. Таким образом, микромеханические тесты являются единственным прямым способом определения прочности сцепления связующего с наполнителем и обладают высокой чувствительностью к ее изменению. Образцы для микромеханических испытаний отличаются от других адгезионных соединений формой и размерами (рис.16).

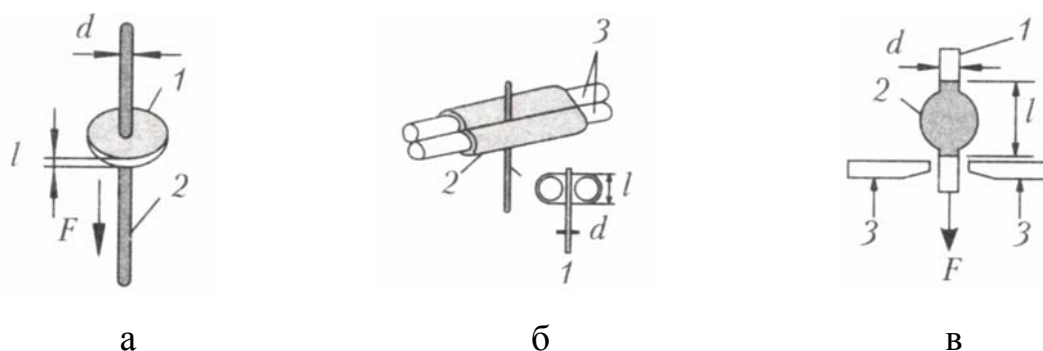


Рис.16. Схемы образцов для микромеханических испытаний методом выдергивания; (а) – классический метод *pull-out*: 1 – волокно диаметром d , 2 – слой полимера толщиной l ; (б) – метод трех волокон: 1 – «тонкое волокно», адгезия к которому определяется, 2 – слой полимера, 3 – два «толстых волокна», на которые наносится адгезив; (в) – метод *microbond*: 1 – волокно, 2 – капля связующего, 3 – лезвия бритвы.

Несомненным достоинством микромеханических испытаний является то, что для изготовления экспериментальных образцов не требуется большого количества компонентов, что очень существенно при определении τ_o образцов с новыми синтезированными связующими или волокнами новых составов.

При определении адгезионной прочности полимеров с волокнами из всех видов механических испытаний можно осуществить только сдвиг или кручение. В настоящее время для измерения τ_0 в системах «волокно-матрица», как правило, применяются различные варианты метода выдергивания (*pull-out*), метод фрагментации, метод выталкивания т.е. методы, использующие разрушение адгезионного соединения при сдвиге (рис.17).

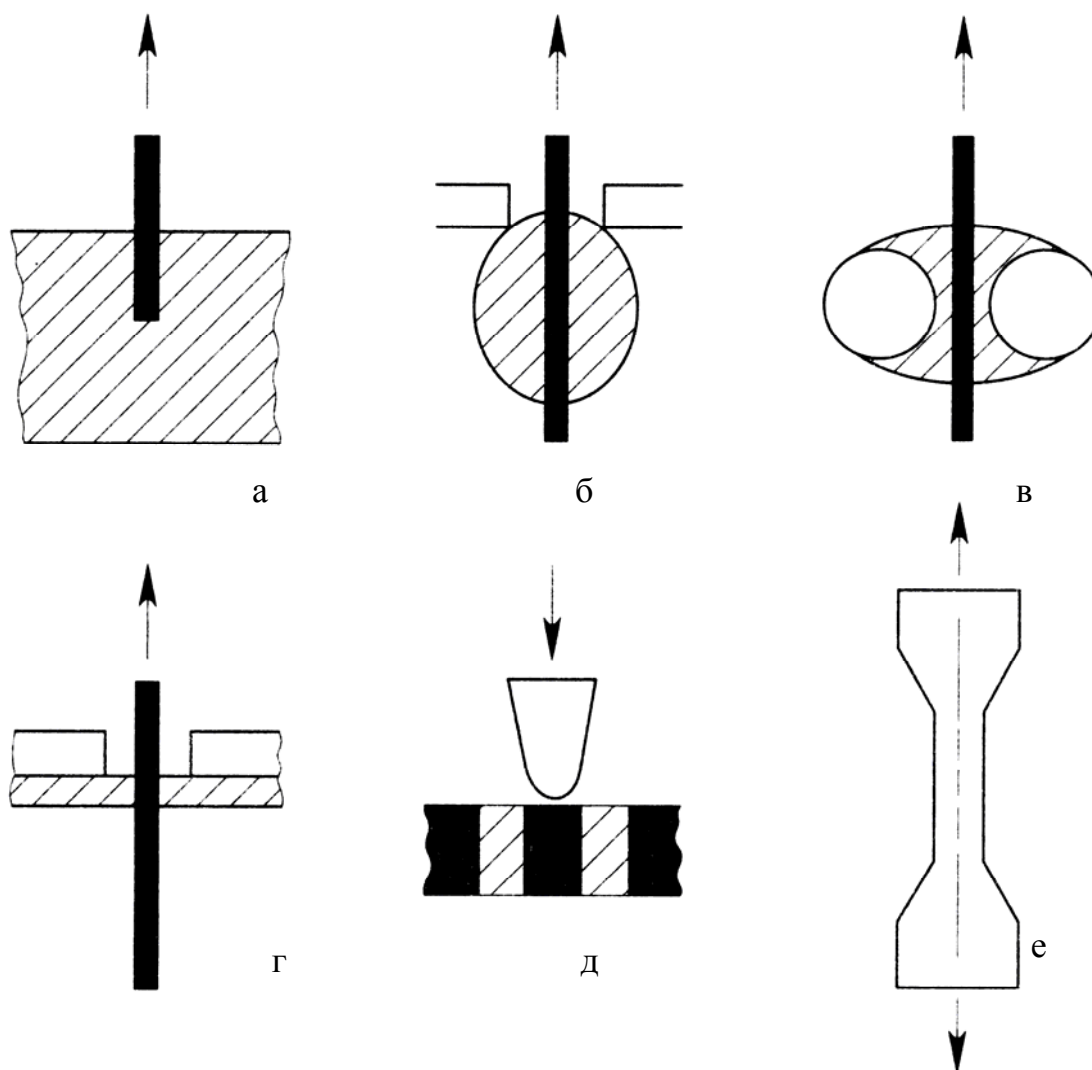


Рис. 17. Схемы микромеханических методов определения адгезии полимеров к волокнам: вытягивание моноволокна из блока (а), капли (б), пленки (г); методы «трех волокон» (в), выталкивания (д), фрагментации (е).

Подготовка экспериментальных образцов и стандартизация условий измерения τ_0 требует особой тщательности и четкости при стандартизации

условий, поскольку адгезионная прочность зависит от целого ряда факторов. В их числе: размеры и предыстория адгезионного соединения, толщина слоя адгезива, полнота контакта поверхностей волокна и связующего. Основная проблема при изготовлении соединений с волокнами заключается в обеспечении оптимальной площади контакта адгезива с субстратом. При слишком большой площади контакта силы адгезии волокна к связующему будут преобладать над силами когезии волокна. При сдвиговой нагрузке это приведет к обрыву волокна, а не к выдергиванию его из адгезива. В любом случае волокно должно быть погружено в полимер на участке достаточно малой длины. Эта длина зависит от природы волокна и связующего, диаметра и состояния поверхности волокна, то есть, в конечном счете – от соотношения прочности волокна и самой величины τ_o и может меняться от десятков или сотен микрометров до нескольких миллиметров. Для изготовления адгезионных соединений с малой длиной погружения волокна в адгезив существует ряд методик. Каждая из них пригодна для волокон с диаметром d , принадлежащем конкретному диапазону: «толстых» $d > 100$ мкм, «средних» $40 < d < 100$ мкм и «тонких» $7 < d < 40$ мкм. При выборе методики также нужно учитывать, к какой группе относится связующее: пленкообразующих, литевых, с растворителем или без него и т. д.

Поскольку τ_o - статистическая величина, для получения корректных результатов для любой пары волокно – адгезив необходимо испытывать несколько десятков образцов. При разрушении измеряют силу F , необходимую для выдергивания (или выталкивания) волокна из слоя адгезива, и площадь адгезионного соединения S . Адгезионную прочность i -образца рассчитывают по формуле

$$\tau_i = \frac{F_i}{S_i} \quad (23).$$

Для строгого выполнения формулы (23) необходимо соблюдение нескольких условий:

- круглое сечение волокна;

- постоянство диаметра волокна, погруженного в слой адгезива;
- равномерное распределение адгезива по поверхности волокна;
- равенство видимой и истинной площадей контакта волокна и связующего;
- равномерное распределение касательных напряжений на поверхности раздела контактирующих фаз.

Выполнение первых четырех условий зависит от способа получения волокон, от морфологии их поверхности и от того, насколько хорошо волокна смачиваются адгезивом. Предположение о равномерном распределении напряжений в соединениях полимеров с волокнами, как правило, не выполняется. Измеряемые значения адгезионной прочности зависят от формы и размеров соединений с волокнами. Если для измерений используются волокна одного диаметра, значения τ_o монотонно снижаются при увеличении S . Причина такой зависимости – неоднородное распределение касательных напряжений на границе волокно-полимер. Эта неоднородность в первую очередь связана с термическими остаточными напряжениями, действующими на границе раздела, которые близки к нулю в середине адгезионного соединения и максимальны на его концах; при этом максимальные значения термических остаточных напряжений зависят от размера соединения, увеличиваясь с ростом его длины (т.е. площади контакта «волокно-связующее»). Методы, определяющие остаточные напряжения непосредственно в элементарной ячейке «волокно-связующее», пока еще не созданы.

При приложении нагрузки часть образцов разрушается когезионно (по волокну). Поэтому неотъемлемой частью микромеханических испытаний является контроль характера разрушения, чаще всего – методом оптической микроскопии. Чем выше τ_o , тем больше при прочих равных условиях доля образцов, в которых волокно не удастся выдернуть из элементарной ячейки композита. В опытах с конкурирующими механизмами разрушения (адгезионный, когезионный) для расчета адгезионной прочности используют выражения:

$$\tau_o = \tau + \Delta\tau \text{ и } \tau = 1/n_\tau \sum \tau_i,$$

где τ - среднее арифметическое прочностей всех адгезионно разрушившихся образцов, τ_i – адгезионная прочность i -образца, рассчитанная по формуле (23), $\Delta\tau$ – поправка, учитывающая наличие соединений, разрушившихся когезионно (по волокну). Алгоритм расчета $\Delta\tau$ сложен; эта величина зависит от адгезионной прочности, прочности волокна и дисперсий этих величин.

При увеличении прочности границы раздела (например, за счет поверхностной обработки волокна) может возникнуть необходимость уменьшения площади контакта для предотвращения когезионного разрушения при измерении τ_o . Таким образом, для интерпретации полученных результатов, требуется сравнение значений τ_o , полученных для различных S . Одним из вариантов такого сравнения служит сопоставление значений адгезионной прочности в координатах $\tau_o = f(l/d)$, где l – длина, на которую волокно диаметра d погружено в адгезив.

Одной из разновидностей метода *pull-out* является метод вырывания нити из узла. Для изготовления образцов для механических испытаний по этой методике наилучшим образом подходят нити синтетических волокон: единичные волокна, а также многие нити из минеральных волокон являются слишком хрупкими. Для расчета адгезионной прочности в этом случае используют выражение:

$$\tau_o = F/T,$$

где $[F]$ = Н – усилие, необходимое для выдергивания нити из узла, скрепленного отвержденным связующим, $[T]$ = текс линейная плотность комплексной нити (жгута); $T = 1000 \times \frac{m}{l}$, где $[m]$ = г – масса жгута, l [м] – длина жгута. Такая нормировка усилия обусловлена невозможностью точного измерения площади контакта волокна и связующего. Этот метод, в отличие от классического метода *pull out*, характеризуется хорошей воспроизводимостью результатов. Однако к сравнению τ_o для армирующих

нитей с различной линейной плотностью нужно относиться с осторожностью.

Метод фрагментации основан на определении критической длины волокна $l_{кр}$ и последующем расчете τ_o . Адгезионная прочность связана с прочностью волокна σ_ϵ , его диаметром d_ϵ и критической длиной $l_{кр}$ формулой Келли-Тайсона:

$$\tau_o = \frac{\sigma_\epsilon \cdot d_\epsilon}{2l_{кр}}$$

Главной проблемой такого расчета является определение критической длины волокна. Как правило, эта проблема решается измерением длины волокна после разрушения армированного пластика методом сканирующей электронной микроскопии или путем установления с помощью акустической эмиссии количества разорванных волокон при разрушении образца. Также $l_{кр}$ может быть определена графически: пересечение зависимостей $Fa = f(l)$ и $F\epsilon = f(l)$ соответствует $l_{кр}/2$; Fa и $F\epsilon$ – силы, необходимые для разрушения адгезионного соединения и волокна соответственно.

Метод фрагментации получил широкое распространение, однако необходимо помнить о некоторых «слабых местах» метода. Поскольку прочность элементарных волокон изменяется в широких пределах, длина фрагментов волокон отражает эти колебания. Кроме того, из-за образования магистральной трещины механизм дробления волокон на практике не реализуется полностью.

Несмотря на эффективность микромеханических методов в прогнозировании прочности реальных ПКМ, серьезный недостаток существующих микромеханических методов измерения адгезионной прочности заключается в сложности, а порой и в невозможности сравнения значений τ_o , полученных различными методами, или полученных даже в рамках одного метода.

13. Заключение

Научные основы создания ПКМ разрабатываются уже не одно десятилетие. Несмотря на это, проблема направленного регулирования их физико-химических характеристик остается актуальной и в настоящее время. Развитие технологий и методов полимерного дизайна, физической химии смесей полимеров приводит к тому, что изучение влияния адгезии на прочность ПКМ представляет собой постоянно развивающуюся область. Наряду с совершенствованием экспериментальной базы для измерения адгезионной прочности важное место занимают термодинамические методы определения работы адгезии в системе «волокно-связующее». Исследования, направленные на поиск корреляций между величинами адгезионной прочности и термодинамической работы адгезии в различных адгезионных соединениях являются необходимым шагом в разработке научных принципов создания высокопрочных ПКМ.

14. Список литературы

1. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология / под ред. Берлина А.А. СПб: Профессия, 2009. 556с.
2. Сумм Б.Д. Основы коллоидной химии. М.: Академия, 2006. 239с.
3. Зимон А.Д. Адгезия пленок и покрытий. М.: Химия, 1977. 352с.
4. Практикум по коллоидной химии и электронной микроскопии / под ред. Воюцкого С.С., Панич Р.М. М.: Химия, 1974. 224с.
5. Липатов Ю.С. Коллоидная химия полимеров. Киев: Наукова думка, 1984. 844с.
6. Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. М.: Высшая школа, 2004. 434с.
7. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. Л.: Химия, 1974. 352с.
8. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979. 568с.
9. Чалых А.Е. Диффузия в полимерных системах. М.: Химия, 1987. 312с.

15. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Перечислите факторы, определяющие равновесную термодинамическую работу адгезии W_a и адгезионную прочность τ_o в элементарной ячейке однонаправленного волокнистого композита. Укажите факторы, общие для W_a и τ_o .
2. Перечислите способы увеличения адгезионной прочности соединения «волокно-связующее» для систем с органическими и неорганическими волокнами. Укажите явление, принципиально отличающее процесс формирования адгезионного соединения связующих с органическими и неорганическими волокнами.
3. Изложите сущность метода избыточных величин Гиббса для описания термодинамики поверхностных явлений. Запишите аналог уравнения Гиббса-Гельмгольца для поверхностного слоя, используя метод Гиббса.
4. Укажите: 1) термодинамическое условие стабильного существования поверхности раздела фаз; 2) причины, по которым «силовая» трактовка удельной свободной поверхностной энергии некорректна для границ раздела «твердое тело-газ» и «твердое тело-жидкость».
5. Дайте определение работе адгезии и работе когезии. Сформулируйте термодинамические условия смачивания, несмачивания и растекания, используя понятия «работа адгезии» и «работа когезии».
6. Перечислите основные типы межмолекулярных сил, обеспечивающих взаимодействие незаряженных молекул. Объясните роль этих сил в адгезии фаз различной полярности.
7. Укажите причины адсорбции поверхностно-активных веществ (ПАВ) на границах раздела фаз различной полярности. Назовите основные характеристики ПАВ. Поясните, всегда ли адсорбция ПАВ приводит к снижению межфазной энергии границ раздела фаз.
8. Обсудите возможность нулевого значения равновесного краевого угла смачивания при нанесении капли жидкости на твердую поверхность: а) в среде воздуха; б) в условиях избирательного смачивания.

9. Укажите положительные и отрицательные стороны явления растекания жидкого связующего по поверхности волокна на начальной стадии формирования адгезионного соединения.
10. Перечислите методы определения работы адгезии жидкого связующего к волокну. Укажите условия применимости этих методов.
11. Перечислите методы определения работы адгезии отвержденного связующего к волокну. Укажите условия применимости этих методов.
12. Объясните влияние двойного электрического слоя, образующегося на поверхности раздела «адгезив-субстрат» на результаты измерения адгезионной прочности соединения при различных скоростях отслаивания адгезива от субстрата.
13. Дайте определение взаимодиффузии и самодиффузии. Укажите количественные характеристики этих явлений и взаимосвязь между ними.
14. Назовите модели, описывающие дырочный механизм диффузии. Перечислите постулаты, заложенные в их основы и перспективы развития этих моделей.
15. Назовите две основных группы методов определения адгезионной прочности полимерных композитов. Объясните причины влияния размеров экспериментальных образцов на результаты измерений адгезионной прочности. Укажите возможные причины, по которым не удастся реализовать микромеханические испытания методом отрыва.