

составу материала и к термическому воздействию, но и к воздействию УФ-излучения и сопровождающим его структурным изменениям в материале. Это дает основание для использования эффективной энергии активации процессов деструкции Ед в качестве критерияльного параметра для прогноза долговечности полимерных материалов на основе полиолефинов.

Изменение параметра Ед коррелирует с изменением относительного удлинения при разрыве ϵ . Поэтому правомерно принимать за критическое значение эффективной энергии активации величину Ед, соответствующую материалу, который потерял в процессе старения 50% своего относительного удлинения при разрыве.

ЛИТЕРАТУРА

1. Davis A.// J.Appl.Polymer Sci. 1976. Vol. 20. P. 1165-1174.
2. Hirt B.C., Searle N.Z.// Appl.Polymer Sump. 1967. №4.P.61-83.
3. Broido A. A Simple. Sensitive graphical method of treating thermogravimetric analysis data // J. Polym. Sci., Pt A-2, vol.7 (1969), N10, 1761-1773.
4. Практикум по химии и физике полимеров. М.: Высшая школа, 1977.
5. Kockott D.//Polymer Degradation and Stability. 1989. Vol. 25. P.208.
6. Корецкая Л.С. Атмосферостойкость полимерных материалов. Мн.: Наука, 1993.
7. Татевосян Г.О., Кузнецова И.Б. Климатические испытания пластмасс в Узбекистане. Ташк.: Узбекистан, 1981.
8. Павлов Н.Н. Старение пластмасс в естественных и искусственных условиях. М.: Химия, 1982.

УДК 678.076

Р.М.Долинская, вед.н.сотр.;
Н.Р.Прокопчук, профессор;
Е.И.Родионова, мл.н.сотр.;
Е.И.Щербина, профессор

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИИ ПОЛИМЕРОВ ДЛЯ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ПРОЧНОСТНЫХ АДГЕЗИОННЫХ СВОЙСТВ

The halfemperic prognosis of the property's of the polymers material depending on the energy of the polymers is a very actual problem.

Создание и широкое внедрение новых материалов с комплексом заданных свойств является важной задачей физики и химии полимеров. Однако теоретически предсказать проявление тех или иных свойств полимер-

ных материалов различного строения пока не удавалось [1-2]. Предварительная оценка эффективности полимерных материалов в качестве клеев, защитных покрытий, герметиков, связующих является актуальной задачей.

При создании подобных материалов важным моментом является оценка поверхностной энергии полимеров (δ). По своему физическому смыслу эта величина не тождественна поверхностному натяжению. При удалении молекулы с поверхности полимера неизбежно происходит разрыв связей с соседними молекулами, который необходимо учитывать. Любая оценка поверхностной энергии твердых полимеров, основанная на концентрации смачивания, не может считаться корректной, так как эта величина предназначена для определения поверхностного натяжения, а не поверхностной энергии. В связи с этим нами была произведена попытка оценки поверхностной энергии полимеров, основанной на взаимосвязи свойств полимеров в поверхностном слое и объеме. Подобную взаимосвязь можно вычислить с использованием параметра растворимости $\delta = E^{1/2}$, где E - энергия когезии. Параметр растворимости рассчитывали по [3]:

$$\delta = A(\sigma/V^{0,33})^{0,43}, \quad (1)$$

где A - коэффициент, который зависит от структурных особенностей объекта;

V - мольный объем, который вычисляют по (2):

$$V = \frac{K_0}{N_A} \cdot \frac{R(n_d^2 + 2)}{n_d^2 - 1}, \quad (2)$$

где K_0 - коэффициент мольной упаковки;

N_A - число Авогадро;

R - мольная рефракция;

n_d - показатель преломления.

Таким образом, поверхностная энергия полимеров количественно оценивается по структурным показателям полимеров.

Для определения влияния энергий межмолекулярного взаимодействия ($E_{м.в.}$) структурных элементов на прочностные свойства систем ранее [4] нами были использованы уравнения (3) -(5):

$$E_{м.в. \Sigma \min} = \sum I_{\min} / n_c; \quad (3)$$

$$E_{м.в. \Sigma \max} = \sum I_{\max} / n_c; \quad (4)$$

$$E_{\text{м.вз.}\Sigma\text{mid}} = \sum I_{\min(\max)} P / n_c \quad (5)$$

По аналогии с приведенными выше выражениями мольный объем можно выразить как сумму соответствующих инкрементов ΔV_i из эффективной энергии когезии E^* (уравнение 6):

$$\sum_i \Delta E_i^* = N_A \cdot \delta^2 \sum \Delta V_i \quad (6)$$

Тогда, исходя из выражений (3) - (6), получим зависимость (7):

$$\frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 - 2} = \frac{K_0 \delta^2 \sum m_i g_i r_i}{\sum_i \Delta E_i^*} \quad (7)$$

Проведя ряд преобразований, получим уравнение (8), связывающее поверхностную энергию полимеров с их структурными и когезионными характеристиками:

$$\sigma = A^{-7/3} K_0^{-7/6} \left(\sum_i \Delta E_i^* \right)^{7/6} \cdot \left(\frac{n_D^2 - 1}{(n_D^2 + 2) \sum_i m_i g_i r_i} \right)^{5/6} \quad (8)$$

Рассматривая реальные полимерные системы, необходимо учитывать, что подобная взаимосвязь осложнена влиянием технологических особенностей формирования клеевых соединений и имеет строго линейный характер. Однако в [5] имеются данные, подтверждающие общую закономерность прямой связи между прочностью адгезионных соединений полимеров (P) и их поверхностной энергией (δ). Эта зависимость описывается полиномом второго порядка [6]:

$$P = a - b\sigma + c\sigma^2 \quad (9)$$

В работе [6] показано, что выражение (9) характерно для взаимосвязи прочности реальных клеевых соединений с физическими характеристиками адгезивов.

Для проверки указанного предположения нами были рассчитаны прочности адгезионных соединений полимеров (P) для трех типов полимерных систем.

Первый - полиэтилен с адгезивами на основе изопренового каучука, бутадиенстирольного каучука и бутадиеннитрильного каучука.

Второй - полиизобутилен с адгезивами на основе натурального каучука и бутадиеннитрильных каучуков различных марок.

Третий - полиэтилентерефталат с адгезивами на основе полиэтилена, поливинилацетата, изопренового каучука и бутадиеннитрильного каучука.

Эти зависимости описываются уравнениями (10) - (12).

$$P_p^* = 1 - 0.0583\sigma + 0.0007\sigma^2; \quad (10)$$

$$P_c^{cn} = 1 - 0.0687\sigma + 0.0011\sigma^2; \quad (11)$$

$$P_c^{*zn} = 1 - 0.0534\sigma + 0.0008\sigma^2, \quad (12)$$

где P_p^* - прочность адгезионных соединений при расслаивании;

P_c^{cn} - прочность адгезионных соединений при сдвиге для слабополярных полимеров;

P_c^{*zn} - прочность адгезионных соединений при сдвиге для полярных полимеров.

Коэффициенты корреляции этих зависимостей равны 0,842; 0,957 и 0,846 соответственно.

Таким образом, прочности адгезионных соединений полимеров, вычисленные с помощью предложенного метода, можно использовать как основу для оценки адгезионных свойств полимеров. С их помощью возможно прогнозирование эффективности применения полимерных материалов в качестве клеев, защитных покрытий, герметиков, связующих.

ЛИТЕРАТУРА

1. Щиц Л.А. Когезия // Энциклопедия полимеров. - М., 1972. - Т.1. - С. 1040 - 1051.
2. Перепелкин К.Е. Межмолекулярные взаимодействия в волокнообразующих линейных полимерах и их некоторые механические свойства // Механика полимеров. - 1971. - № 5. - С. 790 - 795.
3. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. - М.: Химия. 1978. 544с.
4. Долинская Р.М., Щербина Е.И., Прокопчук Н.Р., Родионова Е.И. Прогнозирование прочностных свойств полимерных композиций // Труды БГТУ. - 1997. - Сер.: Химия и химическая технология. - Вып. V. - С. 67 - 70.
5. Raevsky V.G., Pritykin L.M. Proc. 3rd International Rubber Symposium. - Gottwaldov. - 1971. - V.4. - P. 36 - 43.
6. Притыкин Л.М., Демиденко Л.Г. О новой возможности оценки прочности адгезионных соединений полимеров по величинам их поверхностных энергий // Высокомол.соед. - 1982. - Сер.Б. - Т.24, № 2. - С. 89 - 93.