

В.В. ОЛІЙНИКОВА, А.І. БАБИЧ, О.А. ВУШТЕЙ
(Київський національний університет технологій та дизайну)

До питання про будову і особливості структури полімерів з підвищеною термостійкістю

В работе рассмотрены строение и особенности структуры полимеров с повышенной термостойкостью. Изучен вопрос прочности соединения однородных и разнородных материалов и природы механического разрушения клевого шва. Установлены факторы, которые определяют характер разрушения клевого соединения.

Ключевые слова: строение, особенности структуры, полимеры, термостойкость, однородные и разнородные материалы, механическое разрушение, клеевой шов, фактор влияния.

We consider the structure and features of the structure of polymers with high heat resistance. The issues, strength of the connection of homogeneous and heterogeneous nature of the materials and mechanical destruction of the adhesive seam. Determined the factors that determine the nature of the destruction of the adhesive connection.

Keywords: Polymers, mechanical destruction, features of the structure, adhesive seam

Поняття «термостійкість полімерних матеріалів», з одного боку, характеризує температурний інтервал плавлення або температуру розм'якчіння синтетичних полімерів, а з іншого – це поняття використовують як характеристику верхньої граничної температури, за якої у певних умовах і заданому часі витримки не відбувається істотних змін механічних або електричних властивостей полімерів. Час і умови витримки встановлюють з урахуванням вимог даної конкретної сфери застосування.

Тепло- і термостійкість полімерів пов'язані з їхньою хімічною будовою і визначаються фізичними (температура плавлення і температура скляння) та хімічними (стійкість проти термічної, термоокислової й гідролітичної деструкції) чинниками. За короткотермівової теплової дії властивості матеріалів часто-густо визначаються виключно впливом фізичних чинників. В разі тривалої термостійкості вирішальною значною мірою є здатність до подовження. Можливо, така рухливість в засклованому стані (за аналогією з кристалічними полімерами) пов'язана з переміщенням надмолекулярних утворень і має енергетичний, а не ентропійний характер.

Дія води на клейовий шов взуття може призвести до гідролізу або розчинення клейової плівки. Недостатня водостійкість клейового з'єднання низу з верхом взуття може бути зумовлена, головним чином, підвищенням водопоглинанням шкіри верху і низу взуття. Для зменшення водопоглинання збільшують вміст жирових речовин у матеріалі верху з натуральної шкіри, а також гідрофобізують штучну або синтетичну шкіру.

Водостійкість клейових з'єднань може бути підвищена завдяки застосуванню самовулканізуючого за кімнатної температури клею. Поліуретанові клеї мають меншу водостійкість, ніж поліхлоропренові, оскільки поліуретани схильні до гідролізу, проте застосування ізоціанатних затверджувачів і центрів структуризації у вигляді алізарину (у дозуванні 0,01 % маси сухого полімеру) додає поліуретановим адгезивам надійну міцність та водостійкість.

Основні принципи розроблення оптимального складу взуттєвих клеїв.

(Чинники, що визначають адгезійні та когезійні властивості клеїв).

Міцність склеювання, як зазначено вище, визначається насамперед адгезійними і когезійними властивостями клеїв (адгезивів) та склеюваних матеріалів (субстратів).

У разі вибору клею перш за все звертають увагу на хімічну природу склеюваних матеріалів, що зумовлює адгезію між клейовою плівкою і субстратом.

Адгезія (прилипання) – це зв'язок між зведеними в контакт різнорідними поверхнями, що виникає внаслідок дії міжмолекулярних сил або сил хімічної взаємодії, тобто зв'язок, що утворюється на межі поділу адгезив-субстрат.

Під час з'єднання двох плівок одного клею, нанесеного на склеювані поверхні, виникає аутогезія – зв'язок між поверхнями однакової хімічної природи. Міцність самого адгезива або субстрата визначають когезією-зчепленням атомів і молекул речовини під дією сил взаємного тяжіння.

Міцність склеювання залежить від співвідношення сил адгезії та когезії. Це співвідношення визначає характер руйнування клейового з'єднання (див. рисунок). За недостатньої адгезії клейова плівка повністю відривається від склеюваної поверхні. Таке руйнування називають адгезійним (рисунок, а). Коли сили адгезії вищі за сили когезії, руйнування відбувається по адгезиву (рисунок, б) або субстрату (рисунок, в), тобто має місце когезійне руйнування. При приблизно рівних значеннях сил адгезії і когезії спостерігається змішане руйнування (рисунок, г), тобто часткове відшарування адгезива від субстрата та часткове руйнування їх.

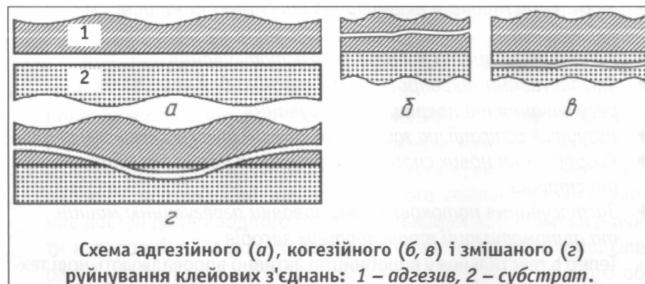


Схема адгезійного (а), когезійного (б, в) і змішаного (г) руйнування клейових з'єднань: 1 – адгезив, 2 – субстрат.

Оскільки у взуттєвій промисловості склеюванню піддають в основному еластичні матеріали, порівняно невисокої міцності, досить міцним клейовим з'єднанням вважають таке, під час розшарування якого руйнується склеюваний матеріал верху і низу взуття (наприклад, шкіра або гума).

Таким чином, однією з основних умов високої міцності склеювання є висока адгезія між клеєм та склеюваним матеріалом.

У різних випадках склеювання адгезія може зумовлюватися різними явищами, залежними як від хімічної природи адгезива та субстрата, так і від умов утворення адгезійного зв'язку.

Адгезійний зв'язок різнорідних тіл може здійснюватися або внаслідок хімічної реакції на межі поділу, або за допомогою слабших ван-дер-ваальсових сил міжмолекулярної взаємодії.

Вважають, що всі різновиди міжмолекулярних взаємодій (орієнтаційне, індукційне, дисперсійне) можуть брати участь в утворенні адгезійного зв'язку між адгезивом і субстратом, а переважаюче значення того або іншого типу сил залежить від конкретних об'єктів.

Орієнтаційні та індукційні сили виникають під час взаємодії полярних молекул. Дисперсійні сили зумовлені взаємодією миттєвих дипольних моментів, що виникають внаслідок флуктуації електронної щільності контактуючих молекул.

За наявності в молекулах адгезива або склеюваних матеріалів електронегативних атомів фтору, кисню, азоту поблизу атомів водню, зв'язаних, у свою чергу, також з електронегативними атомами, у разі адгезійної взаємодії можливе утворення водневих зв'язків типу $H \dots O$; $H \dots N$ або $H \dots F$.

Водневий зв'язок виникає, коли водневий атом перебуває між донором і акцептором протонів.

У певних випадках адгезійний зв'язок може зумовлюватися хімічними реакціями в зоні контакту, завдяки чому утворюються хімічні зв'язки – ковалентні, іонні, координаційні.

Одним з найпоширеніших видів міжмолекулярних зв'язків є донорно-акцепторні. Донорно-акцепторний зв'язок утворюється, коли молекула-донор віддає електрон молекулі-акцептору. Під акцептором розуміють молекулярну систему, яка має вакантні рівні (орбіти) і позитивну спорідненість до електрона. Донором називають таку систему, яка має вільні (неподілені) пари електронів. Під час утворення донорно-акцепторного зв'язку неподілена пара електронів стає спільною для донора і акцептора. Поняття «донор» і «акцептор» можуть належати до певної функціональної групи, що бере участь в якій-небудь хімічній реакції або в утворенні адгезійного зв'язку. В разі взаємодії сильних донорів та акцепторів міцність донорно-акцепторного зв'язку може бути співставна з міцністю хімічних зв'язків.

За ознакою зменшення електронно-донорних властивостей функціональної групи молекул можна розташувати в ряд, у якому кожен попередній член є донором щодо подальшого: донор $NH > OH > OK > OSCOK > CH_2 > C_6H_5 >$ галоїди $> COOR > CO > CN$ акцептор.

Адгезія підвищується у міру видалення один від одного функціональних груп полімерів, що сполучаються, в донорно-акцепторному ряду. Комбінуючи, з урахуванням місця в донорно-акцепторному

ряду, функціональні групи молекул адгезива і склеюваного матеріалу, можна досягти високих значень адгезії (наприклад, групи OH з групами – CO, або групи – NH з групами – CN).

У разі розроблення оптимальних рецептур взуттєвих клеїв необхідно враховувати донорно-акцепторні властивості функціональних груп адгезива і субстрата.

Збільшення концентрації адгезійно-активних груп в клеях призводить до підвищення міцності склеювання. Залежність адгезії полімеру від концентрації функціональних груп має екстремальний характер, оскільки з підвищенням вмісту полярних адгезійно-активних груп збільшуються жорсткість та когезійна міцність макромолекулярних ланцюгів полімеру, і, досягнувши певної концентрації цих груп, вона стає вищою за адгезійну міцність, що спричиняє зменшення міцності клейового з'єднання.

Добрі адгезійні властивості мають феноло- і мочевиноформальдегідні смоли, епоксидз'єднання, карбоксил- і хлорвінісні еластomers, поліефіруретани, поліаміди, сополімери етилену з вінілацетатом, поліаміди та інші високомолекулярні з'єднання, що містять функціональні групи з високими значеннями енергії когезії.

Для забезпечення ширшого набору функціональних груп адгезива, що склеює полімери різної хімічної природи, доцільно до складу клею, окрім плівкоутворюючого, вводити різні адгезійно-активні домішки (наприклад, алкілфенолформальдегідні, терпенфенольні, індекумаронові, резорцинформальдегідні, гліфталеві смоли, ефіри каніфолі тощо).

Під час склеювання різнорідних матеріалів, мабуть, не обов'язково, щоб кожен компонент клею мав високу адгезію до обох склеюваних поверхонь. За селективної адгезійної здатності компонентів до складу клею може бути введений полімер-посередник, що забезпечує поєднання різнорідних інгредієнтів клеїв. Підвищення адгезійної міцності клейового з'єднання можна досягнути також хімічною модифікацією субстрата для утворення на його поверхні адгезійно-активних груп, здатних забезпечити міцну взаємодію з функціональними групами адгезива.

Іншим способом регулювання адгезійної міцності є хімічна модифікація самого адгезива. Проте для повного розуміння механізму адгезії необхідно враховувати не лише тип і кількість функціональних груп у адгезиві та субстраті, а й взаємне розташування функціональних груп у макромолекулах, конформацію макроланцюга адгезива, наявність надмолекулярних утворень та їхній характер.

Конформація є фізичною характеристикою макромолекули, що визначається постійними валентними кутами і змінними орієнтаціями валентних зв'язків. У разі повністю загальмованого внутрішнього обертання макромолекул, конформація збігається з конфігурацією. Поряд з безладною конформацією статистичного клубка можуть існувати впорядковані, спіральні або складчасті конформації.

Конформація макромолекули адгезива визначає число її адгезійних контактів з макромолекулами субстрата, тобто площу фактичного контакту з склеюваним матеріалом.

Надмолекулярна структура полімерів зумовлюється різними видами упорядкування взаємного розташування макромолекул. Ланцюгові макромолекули можуть бути згорнуті «самі на себе» в клубки (*молекулярні глобули*) або утворювати системи гнучких чи жорстких ланцюгових макромолекул (пачки). Пачки і глобули піддають подальшій агрегації, що призводить до утворення складніших і крупніших елементів надмолекулярних структур (*фібрилів, сферолітів, дендритних утворень, кристалів тощо*).

Утворення надмолекулярних структур дає змогу пояснити такі різнорідні властивості полімерів, як гнучкість, складна мікронеоднорідність будови полімерних тіл та ін. Форми надмолекулярних структур, зумовлені різними видами упорядкування у взаємному розташуванні макромолекул, істотно впливають на комплекс фізико-механічних властивостей полімерів. Надмолекулярна структура, що виникає в процесі синтезу полімеру, може зазнавати глибоких змін під час його переробки, тому один і той самий полімер, залежно від технологічного режиму, може мати різні фізико-механічні характеристики.

Очевидно, що перетворенням надмолекулярної структури полімерного адгезива у процесі склеювання можна регулювати міцність клейового з'єднання.

Прояв високоеластичних властивостей у еластomers, пов'язаний з наявністю смугастих, фібрилярних структур, які сприяють підвищенню адгезійних властивостей полімеру, збільшуючи гнучкість його макромолекул і можливість повнішого контакту з поверхнею субстрата.

Виникнення сферолітичних і дендритних надмолекулярних структур призводить до підвищення механічних властивостей полімеру, проте, у цьому випадку, велику роль відіграють розміри цих утворень.

Під час з'єднання полімерів близької хімічної будови може виникати адгезійний зв'язок, внаслідок дифузійних процесів на межі поділу. Врешті взаємна дифузія молекулярних ланцюгів контактуючих полімерів може зумовити зникнення межі поділу і міцність зв'язку двох полімерів визначатиметься їхньою когезійною міцністю. Тому високої міцності склеювання можна досягнути завдяки використанню клеїв на основі полімеру, однорідного до хімічним складом із склеюваним матеріалом.

Чинники,

що визначають характер руйнування клейового з'єднання

Характер руйнування клейового з'єднання залежить від швидкості деформації: за збільшення швидкості відриву півки адгезива когезійний характер розшарування переходить в адгезійний. Перехід когезійного типу відриву в адгезійний зафіксовано також за поступового пониження температури. Зміна характеру відриву пояснюється відмінностями у перебігу процесів релаксації, які за малих швидкостей відриву і досить високих температур відбуваються якнайповніше, внаслідок чого півка адгезива піддається значним деформаціям і руйнування відбувається в об'ємі адгезива. За великих швидкостей відриву адгезив поводить, як тверде тіло з високим модулем пружності, а найслабкішим місцем є межфазова межа. Тому зіставними можна вважати лише ті результати визначення міцності склеювання, які отримано за однакових швидкостей відриву. У разі випробування склесних взуттєвих матеріалів швидкість руху нижнього затиску динамометра взято рівною 100 мм/хв. За випробувань з вищими значеннями швидкості відриву показники будуть завищеними, оскільки з підвищенням швидкості відриву зростає й робота відшаровування.

Руйнівна напруга, розподіляючись за міжатомними зв'язками, ослабляє сили зчеплення і знижує потенційний бар'єр, що перешкоджає розпаду зв'язків. Величина прикладеного навантаження визначає ступінь зменшення енергії активації руйнування адгезійних зв'язків, яке відбувається внаслідок флуктуації теплової енергії. Роль руйнівного навантаження зводиться до полегшення теплових флуктуацій. За зниженого зовнішньою силою потенційного бар'єру різко частішають випадки розривів міжатомних зв'язків.

Механічне руйнування клейових з'єднань можна розглядати як термічну деструкцію, активовану напругою. Загалом із підвищенням температури міцність клейового з'єднання має монотонно знижуватися. Проте для багатьох клейових з'єднань залежність міцності від температури має екстремальний характер. Максимальна міцність відповідає зоні температури скляння адгезива.

Природа екстремальної залежності міцності клейових з'єднань від температури зумовлюється процесами релаксації в адгезиві, що найінтенсивніше протікають в зоні переходу його із склоподібного у високоеластичний стан. За подальшого підвищення температури, поряд з деяким поліпшенням властивостей релаксації адгезива зменшується його когезійна міцність внаслідок зниження міжмолекулярної взаємодії, що призводить до зменшення міцності клейового з'єднання.

Теоретичні уявлення про міцність клейових з'єднань шкіряно-взуттєвих матеріалів розроблені В.Л. Раяцкасом. Ним запропоновано методи математичного опису залежності міцності клейових з'єднань, вживаних у виробництві взуття, від температури і швидкості деформації.

Флуктуацією фізичної величини, що характеризує систему, в даному випадку теплової енергії, називається відхилення дійсного значення величини від її середнього значення, зумовлене хаотичним тепловим рухом атомів системи.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Матеріали міжнародних конференцій по клеям, 2007-2008 р.*
2. Коновал В.П., Гаркавенко С.С., Свістунюва Л.Т. та інші. *Універсальний довідник взуттєвика. Навчальний посібник. – Київ, Видавництво «Лібра», 2006р., 718 с.*
3. *Авт. свідоцтво № 1348363, клас С09U175/06, 1987р.*
4. Устинова В.Н., Виноградова Л.А. *Современные клеющие материалы в обувном производстве. – М.: «Легкая индустрия», 1989, 60с.*
5. Корнеева О.В., Ткаченко А.И. *Методы клеевой сборки деталей верха обуви. – М.: «Легкая индустрия», 1994, 142с.*
6. Бреев Б.Д., Моршодов В.К. *Пути совершенствования обувного производства. – М.: «Легкая индустрия», 1999.*

03.08.2011