

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) IX

СОЕДИНЕНИЯ

№ 12

1967

УДК 678.01 : 53

О ГУСТОТЕ СЕТКИ В ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЯХ ТРЕХМЕРНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Л. М. Сергеева, Ю. С. Липатов, Н. И. Бинькевич

Наличие в цепях полиуретанов групп различной полярности приводит к возникновению в этих полимерах прочных межмолекулярных связей различного типа [1]. Поэтому в случае формирования трехмерной пространственной сетки в полиуретанах наряду с химическими поперечными связями, вводимыми при синтезе, происходит образование прочных физических поперечных связей. В некоторых случаях это приводит к тому, что в общей густоте пространственной сетки физические поперечные связи играют превалирующую роль [2]. При применении полиуретанов в качестве покрытий следует учитывать то обстоятельство, что в них возникают дополнительные физические связи в результате взаимодействия полиуретановой пленки с твердой поверхностью, что должно сказаться на общей густоте трехмерной сетки.

В проведенных нами ранее работах показано, что при взаимодействии полимеров с твердыми поверхностями ограничивается подвижность полимерных цепей и существенно изменяются некоторые физико-химические свойства полимеров [3, 4]. Поверхность влияет также на эффективную плотность спшивки, если отверждение происходит в присутствии частиц наполнителя [5]. С этой точки зрения существенный интерес представляет исследование поверхностных свойств трехмерных полимеров, в которых отрезки цепей между химическими узлами сетки обладают заметной гибкостью, вследствие чего возникает возможность их приспособления к поверхности и возникновения дополнительных физических связей. В качестве объектов исследования использовали покрытия на основе простых и сложных полиэфиров и толуилендизоцианата с различным соотношением групп NCO : OH. Спивающим агентом служил триметилолпропан*. Эффективную плотность спшивки определяли для свободных пленок, и для пленок на подложке, в качестве которой применяли алюминиевую фольгу толщиной 14 мк. Для сравнительной оценки эффективной плотности спшивки было применено уравнение Флори — Ренера [6], которое выведено при рассмотрении набухания натурального каучука в низкомолекулярных жидкостях, но применяется исследователями для определения эффективной плотности спшивки различных полимеров [7, 8]. Расчеты проводили по следующему уравнению:

$$M_c = - \frac{\rho V_1 (v_2^{1/2} - 2v_2/F)}{\psi v_2^2 + v_2 + \ln(1 - v_2)}, \quad (1)$$

где ρ — плотность полимера; V_1 — мольный объем растворителя; v_2 — объемная доля полимера в набухшем геле; M_c — средний молекулярный вес

* Авторы приносят благодарность С. И. Омельченко и Н. П. Сметанкиной за предоставление образцов для исследования.

между узлами сетки, которая связана с концентрацией эффективно-спицтых целей в единице объема v_e/V следующим соотношением $M_c = \frac{\rho}{v_e/V}$;

ψ — параметр взаимодействия полимер — растворитель, который можно найти из уравнения:

$$\frac{dv_2}{dT} = \frac{\psi v_2^2/T}{\frac{5}{3}\psi v_2 + \frac{2}{3} - \left[\frac{1}{1-v_2} \right] - \frac{\ln(1-v_2)}{3v_2}}. \quad (2)$$

Величину набухания по достижении равновесия определяли весовым методом с использованием торзионных весов ВТ-200. Для расчета величины набухания пленок в присутствии подложки взвешивали образец, измеряли его размеры (с точностью до 0,01 см) и, зная вес фольги, занимающей известную площадь, вычисляли вес полимера на подложке до и после набухания. Плотности образцов определяли методом гидростатического взвешивания в изооктане.

Обсуждение результатов

На рис. 1 приведена зависимость объемной доли полимера v_2 от температуры для исследованных систем полимер — растворитель, знание которой необходимо для расчетов параметра взаимодействия полимер — растворитель.

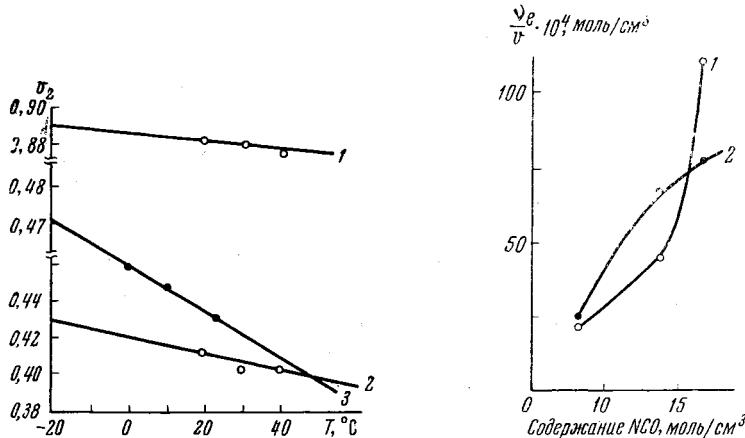


Рис. 1. Зависимость v_2 от температуры для систем:

1 — ДЭГА-1 — толуол; 2 — ДЭГА-1 — диоксан; 3 — ПОНГ-2000 — толуол

Рис. 2. Зависимость эффективной плотности спшивки от концентрации групп NCO в единице объема:

1 — свободные пленки;
2 — пленки на подложке

ваторитель. По наклону прямых найдена величина dv_2/dT , при подстановке которой в уравнение (2) определяем ψ . Рассчитанные величины ψ оказались следующими: для системы толуол — диэтиленгликольадипинатуретан $\psi = 0,61$; для этого же полимера в диоксане $\psi = 0,26$. Для системы полиуретан (на основе полиоксипропиленгликоля) — толуол $\psi = 0,29$. Эти величины использовали для расчетов эффективной плотности спшивки, характеризующейся величинами M_c и v_e/V .

Значения M_c и v_e/V для исследованных полиуретановых покрытий приведены в таблице. Величины M_c и v_e/V для полиуретанов на основе сложного полиэфира с использованием толуола и диоксана сопоставимы, как видно из таблицы. Но между определяемой экспериментально эффек-

тивной плотностью спшивки и химической плотностью спшивки, характеризующейся соотношением групп NCO : OH, симбатность отсутствует. Однако эффективная плотность спшивки пленок в присутствии подложки в абсолютном большинстве случаев больше, чем для свободных пленок. Указанное свидетельствует об образовании физических связей вследствие взаимодействия полимера с подложкой, что сказывается на общей густоте сетки. Очевидно, число физических связей полимер — подложка будет зависеть от расстояния между химическими узлами в полимерной сетке. Чем больше это расстояние, тем больше гибкость и приспособляемость таких

Величины M_c и v_e/V для полиуретановых покрытий

Образец *	NCO : OH	Пленки из раствора в толуоле				Пленки из раствора в диоксане	
		свободная		на подложке		свободная	
		M_c	$v_e/V \cdot 10^4$	M_c	$v_e/V \cdot 10^4$	M_c	$v_e/V \cdot 10^4$
ДЭГА-1	2 : 1	620	21,0	210	61	520	26,0
ДЭГА-2	1,75 : 1	970	13,4	130	100,0	950	14,0
ДЭГА-3	1,5 : 1	510	25,4	200	64,8	890	14,6
ПОПГ-2000	2 : 1	520	21,3	460	23,7	—	—
ПОПГ-750	2 : 1	290	43,1	200	60,6	—	—
ПОПГ-450	2 : 1	210	109,1	180	75,0	—	—

* ДЭГА — пленки полиуретана на основе диэтиленгликольадипината и толуилендиизоцианата; ПОПГ — пленки полиуретана на основе полиоксипропиленгликоля (с различным молекулярным весом) и толуилендиизоцианата.

отрезков цепи к поверхности и тем больше следует ожидать появления физических связей полимер — подложка. Очевидно поэтому при наибольшем расстоянии M_c в свободных пленках полиуретана на основе диэтиленгликольадипината наблюдается наименьшее M_c в пленках на подложке в данном случае.

В таблице приведены также данные по изучению влияния молекулярного веса исходного простого полиэфира на эффективную плотность спшивки при одинаковом соотношении NCO : OH. С увеличением молекулярного веса полиоксипропиленгликоля эффективная плотность спшивки для свободных пленок и пленок в присутствии подложки уменьшается, как видно из таблицы. Очевидно, здесь надо учесть то обстоятельство, что с увеличением длины полиэфирных блоков уменьшается содержание полярных групп NCO в единице объема. Мы провели расчет содержания групп NCO в единице объема для исследованных образцов. На рис. 2 представлена зависимость эффективной плотности спшивки для свободных пленок и пленок на подложке от содержания групп NCO для полиуретанов на основе полиоксипропиленгликоля различного молекулярного веса. Как видно из рис. 2, эффективная плотность спшивки увеличивается с увеличением содержания групп NCO в единице объема как для свободных пленок, так и для пленок на подложке. Очевидно, с увеличением групп NCO в единице объема возрастает число межмолекулярных связей, обусловленных взаимодействием образующихся уретановых групп между собой. Рис. 2 показывает также, что эффективная плотность спшивки для пленок на подложке сначала увеличивается по сравнению с плотностью спшивки свободной пленки, а затем, при содержании групп NCO более $15 \cdot 10^4$ моль/см³ (что соответствует молекулярному весу исходного полиэфира 450) становится меньше, чем для свободных пленок. Вероятно, в данном случае наличие большого числа полярных групп сильно ограничивает подвижность полиэфирных блоков и в присутствии подложки способствует образованию более дефектной сетки с меньшей эффективной плотностью спшивки.

Таким образом, твердая поверхность вносит существенные изменения в густоту пространственной сетки в процессе ее формирования, что существенно с точки зрения регулирования свойств поверхностных пленок.

Выводы

1. Определены эффективные плотности спивки полиуретановых пленок различной природы, свободных и на подложке методом Флори — Ренера. Показано, что возникновение дополнительных связей за счет взаимодействия покрытия с подложкой приводит к увеличению эффективной плотности спивки.

2. Уменьшение молекулярного веса простого полизэфира приводит к увеличению эффективной плотности спивки, что объясняется увеличением числа полярных групп NCO в единице объема.

Институт химии высокомолекулярных соединений
АН УССР

Поступила в редакцию
9 I 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. J. H. Saunders, K. C. Frish, *Polyurethanes chemistry and technology*. New York — London, 1962.
2. Л. М. Сергеева, Ю. С. Липатов, Н. И. Бинькевич, Химия и физико-химия полиуретанов, изд-во «Наукова думка», 1967.
3. Ю. С. Липатов, Докл. АН БССР, 5, 69, 1961.
4. Ю. С. Липатов, Т. Э. Липатова, Я. П. Василенко, Л. М. Сергеева, Высокомолек. соед., 5, 290, 1963.
5. Ю. С. Липатов, Л. М. Сергеева, Высокомолек. соед., 8, 1895, 1966.
6. P. Flory *Principles of Polymer chemistry*, N. Y., 1953.
7. R. T. Boyer, R. S. Spenger, J. Polymer Sci., 3, 97, 1948.
8. T. K. Kwei, J. Polymer Sci., A1, 2977, 1963.

ON DENSITY OF NETWORK IN SURFACE LAYERS OF TRIDIMENTIONAL POLYMERS

L. M. Sergeeva, Yu. S. Lipatov, N. I. Bin'kevich

Summary

The effect of aluminium bed on density of network of polyurethane coats based on polyethers and polyesters. The density of network is higher in presence of the bed due to effect of physical bonds in the film on the bed. Growth of molecular weight of starting polyether or polyester brings decrease effective density of crosslinks owing to decrease of number of polar WCO-groups in the chain.