

УДК 541.64:678.01:53

**ВЛИЯНИЕ ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА НА РЕАКЦИИ СИНТЕЗА
И СТРУКТУРУ ТРЕХМЕРНЫХ ПОЛИМЕРОВ**

Ю. С. Липатов

В настоящее время благодаря работам школы Каргина хорошо установлено, что процессы возникновения структур в полимерах являются релаксационными процессами, зависящими от молекулярной подвижности структурных элементов цепей. Работами Каргина, Платэ и сотр. [1] установлено также, что процессы структурообразования начинаются уже непосредственно в ходе полимеризации и что эти процессы взаимозависимы.

Среди многих случаев получения полимерных материалов с заданным химическим строением и физической структурой особое значение имеют случаи получения армированных пластиков и наполненных полимеров, в которых процессы полимеризации и одновременно структурообразования протекают в присутствии сильно развитой поверхности волокнистого или дисперсного наполнителя. Влияние малых количеств наполнителей, служащих центрами структурообразования в кристаллических полимерах на процессы кристаллизации, было исследовано в работе [2].

Однако до сих пор еще мало исследованы процессы структурообразования при полимеризации в присутствии наполнителей, т. е. одновременное влияние поверхности раздела на протекание процессов полимеризации и структурообразования. Между тем, эта проблема особенно важна в случае получения армированных и наполненных полимеров, где процессы полимеризации и структурообразования протекают на границе раздела с твердой поверхностью. В ряде проведенных нами исследований [3] было изучено влияние твердой поверхности на процессы структурообразования при формировании полимерного материала из раствора или расплава и показано, что поверхность наполнителя оказывает существенное влияние на протекание этих процессов и свойства полимеров в граничных слоях.

Как следует из вышеизложенного, существенный интерес представляет также исследование влияния наполнителя на протекание реакции образования трехмерного полимера и его свойства.

Рассмотрим некоторые результаты исследований, проведенных нами в этом направлении и указывающих на важную роль границы раздела в процессах синтеза и структурообразования.

Нами было исследовано влияние наполнителя на структуру сетки трехмерных сополимеров стирола с дивинилбензолом при проведении сополимеризации мономеров в присутствии тонкодисперсного кварцевого порошка [4]. Были получены сополимеры с содержанием дивинилбензола 3; 10 и 15 % и содержанием наполнителя 10; 30; 50 и 70 вес. %. Таким образом, общая площадь поверхности твердого тела, в присутствии которого проводили полимеризацию, непрерывно возрастала. Для характеристики полученных сеток нами был применен обычно употребляемый для этих целей

метод набухания и теория Флори — Ренера. В табл. 1 приведены данные о зависимости степени набухания сополимеров (в расчете на несодержащий наполнителя полимер) в присутствии различных количеств наполнителя для сополимеров различной густоты химической сетки. Как видно из табл. 1, введение наполнителя приводит к заметному возрастанию степени набухания. Формальное приложение к этим данным теории Флори — Ренера указывает на то, что в присутствии наполнителя уменьшается эффективное число узлов в пространственной сетке полимера. На первый взгляд

Таблица 1

**Величины степени набухания сополимеров стирола с дивинилбензолом
в присутствии наполнителя в этилбензоле**

ДВБ, %	Содержание наполнителя, вес. %									
	0		10		30		50		70	
	опыт	расчет	опыт	расчет	опыт	расчет	опыт	расчет	опыт	расчет
3	2,48	—	3,07	2,55	3,20	2,80	3,50	3,20	5,68	4,5
10	1,84	—	2,10	1,88	2,30	2,02	2,73	2,25	3,65	2,8
15	1,67	—	1,82	1,67	2,28	1,78	2,68	1,94	3,19	2,3

это кажется удивительным, так как ранее нами было показано, что наполнитель приводит к возникновению дополнительных узлов в структурной сетке полимера [5]. Однако в ряде работ [6, 7] было показано, что в присутствии наполнителя наблюдается кажущееся увеличение степени набухания вулканизатов каучуков, связанное с нарушением при набухании связей на границе раздела полимер — наполнитель под воздействием растворителя и образованием вследствие этого вокруг частиц наполнителя вакуолей, заполняемых растворителем. В случае полного нарушения связей на границе раздела, набухание наполненного полимера (в расчете на ненаполненный полимер) будет определяться соотношением [8]:

$$Q = v_r^{-1} = (v_{r_0}^{-1} - \Phi) / (1 - \Phi),$$

где v_r — объемная доля полимера в набухшем образце, Φ — объемная доля наполнителя.

Однако проведенные нами вычисления и определения величины набухания в различных растворителях показали, что практически во всех случаях экспериментально определяемая величина Q существенно превосходит вычисленную по данному уравнению в предположении полного нарушения связей на границе раздела. Таким образом, становится совершенно очевидным, что эффект резкого возрастания набухания исследованных систем связан с изменением густоты сетки, образованной химическими связями. Этот эффект возрастает тем более, чем выше содержание наполнителя в полимере. Отсюда следует, что в ходе формирования трехмерной сетки при полимеризации в присутствии наполнителя, процесс протекает несколько иначе, чем в отсутствие границы раздела. Таким образом, можно полагать, что в присутствии развитой поверхности образуется более дефектная сетка, чем при полимеризации в отсутствие наполнителя. Влияние наполнителя на эффективность спшивания было отмечено для ряда каучуков [8], но в случае каучуков происходит спшивание уже сформировавшихся полимерных цепей. В нашем случае рост полимерной цепи происходит одновременно со спшиванием.

Сильно развитая поверхность наполнителя на начальной стадии реакции может приводить к возрастанию скорости обрыва реакционных цепей на поверхности, в результате чего густота сетки уменьшится, и сетка станет более дефектной. Очевидно, что поверхность наполнителя играет роль

своеобразного ингибитора при формировании трехмерной сетки. Действительно, введение ингибитора при полимеризации в начале формирования сетки (при нарастании вязкости системы) привело к увеличению степени набухания полученного в отсутствие наполнителя трехмерного полимера при той же глубине превращения. Таким образом, ингибитор вследствие предотвращения реакции роста и сшивания, также приводит к возникновению дефектной трехмерной структуры.

На глубоких стадиях реакции, очевидно, действует другой механизм, также приводящий к увеличению дефектности сетки. Вследствие адсорбции растущих цепей полимера на поверхности наполнителя происходит значительное уменьшение их подвижности, также отражающееся как на скорости роста, так и на скорости обрыва. Все эти факторы способствуют возникновению более дефектной структуры трехмерной сетки.

Экспериментальное подтверждение влияния поверхности раздела на кинетику образования трехмерных полимеров может быть показано на примере исследования кинетики образования трехмерных полиуретанов в объеме и на поверхности [9]. Была изучена кинетика реакции образования полиуретановых эластомеров путем сшивания триметилолпропаном макродиизоцианатов, полученных на основе поликсипропиленгликолей с молекулярными весами 2000 и 1000 и 4,4'-дифенилметандиизоцианата при соотношении 1 : 2. Кинетика образования полимера на медной подложке и в объеме исследовалась методом ИК-спектроскопии.

На рис. 1 представлена зависимость степени превращения от времени. Как видно из рис. 1, скорость отверждения на подложке меньше для макродиизоцианата на основе полиэфира с меньшим молекулярным весом, в то время как в объеме для этого макродиизоцианата скорость выше. Поведение в объеме согласуется с тем, что уменьшение молекулярного веса полиэфира приводит к росту концентрации реакционноспособных изоцианатных групп в единице объема. Аномальное протекание реакции на поверхности может быть связано с тем, что увеличение концентрации сильно полярных групп NCO значительно увеличивает взаимодействие с подложкой как исходного макродиизоцианата, так и образующегося полиуретана. Это приводит к существенному снижению подвижности цепей на поверхности для макродиизоцианата на основе полиэфира с меньшим молекулярным весом. Существенно, однако, что общая скорость реакции на поверхности в обоих случаях выше, чем в объеме. Это объясняется тем, что адсорбционное взаимодействие макродиизоцианатов с поверхностью приводит к определенной степени упорядоченности молекул друг относительно друга в поверхностном слое. Такая упорядоченность, в соответствии с представлениями Каргина и Кабанова [10] способствует полимеризации и может приводить к возрастанию общей скорости процесса. Таким образом, было установлено, что граница раздела оказывает двоякое влияние на процессы синтеза и структурообразование в трехмерных полимерах, увеличивая вероятность реакции обрыва на начальных стадиях реакции и затрудняя обрыв на более глубоких стадиях вследствие адсорбционного взаимодействия растущих цепей с поверхностью, которое, в свою очередь, влияет на скорость реакции и структуру сетки. В результате этого можно считать, что такие

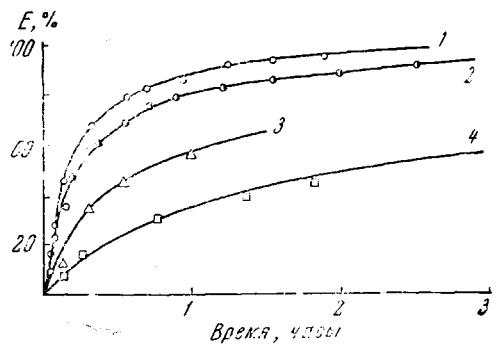


Рис. 1. Зависимость степени превращения E от времени для макродиизоцианатов на основе полиэфиров с молекулярными весами 2000 и 1000 при 60°:

1 — МДИЦ-2000 на подложке; 2 — МДИЦ-1000 на подложке; 3 — МДИЦ-1000 в массе; 4 — МДИЦ-2000 в массе

важные характеристики сетки, как эффективная плотность сшивки, учитывающая как физические, так и химические узлы сетки, оказывается различной для случаев проведения реакции в присутствии и в отсутствие границы раздела с наполнителем. Это положение особенно хорошо иллюстрируется на примере изучения системы, в которой вклад физических узлов

в эффективную густоту сетки очень велик в сравнении с вкладом химических узлов, а именно на примере трехмерных полиуретанов [11].

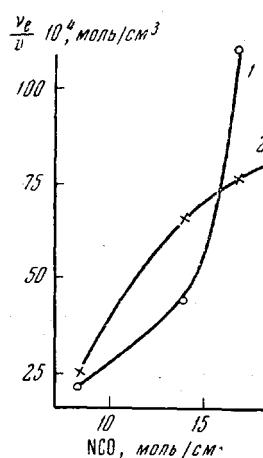


Рис. 2. Зависимость эффективной плотности сшивки v_e/v от концентрации NCO-групп в единице объема:

1 — свободные пленки,
2 — пленки на подложке

Мы исследовали [12] эффективную плотность сшивки полиуретановых покрытий на основе простых и сложных полиэфиров и толуилендиизоцианата с различным соотношением NCO/OH и применением в качестве сшивывающего агента триметилолпропана. Эффективная плотность сшивки была определена для свободных пленок и пленок, нанесенных на алюминиевую подложку, из данных по набуханию методом Флори-Ренера. Для исследованных систем предварительно были определены параметры взаимодействия полимер — растворитель. В табл. 2 приведены найденные таким образом значения M_c — молекулярного веса отрезка цепей между эффективными узлами сетки. Как видно из табл. 2, эффективная плотность сетки для пленок, находящихся на подложке, в большинстве случаев выше, чем для свободных пленок. С другой стороны, нет симметрии в изменении густоты химической сетки, задаваемой соотношением NCO/OH и физической густотой сетки (суммарной). Эти факты говорят о сложной взаимозависимости между химической структурой сетки, определяемой числом функциональных групп, участвующих в реакции, и строением сетки, определяющимся общим числом узлов. Прежде всего, увеличение эффективной плотности сетки для пленок, находящихся на подложке, говорит о том, что адсорбция растущих цепей на поверхности в ходе реакции приводит к образованию дополнительных узлов сетки. Их число, в свою очередь, зависит от расстояния

Таблица 2

Величины M_c и v_e/v для полиуретановых покрытий

Полиэфир	NCO:OH	Свободная пленка		Пленка на подложке	
		M_c	$v_e/v \cdot 10^4$	M_c	$v_e/v \cdot 10^4$
Диэтилентриадипинат, мол. вес 800	2 : 1	620	21,0	210	61,0
	1,75 : 1	970	13,4	130	100
	1,50 : 1	510	25,4	200	64,8
Полиоксиэтиленгликоль, мол. вес: 2000 750 550	2 : 1	520	21,3	460	23,7
	2 : 1	290	43,1	200	60,6
	2 : 1	120	109	180	75

ния между химическими узлами сетки, так как чем оно больше, тем больше гибкость отрезка цепи между узлами и приспособляемость отрезков цепей к поверхности. При наибольшем M_c в свободных пленках наблюдается, как видно из табл. 2, наименьшее M_c в пленке на поверхности. Таким образом, различия в химической густоте сетки отражаются на свойствах пленок в свободном виде и на подложке (отметим, что такие эффекты не

могли быть наблюдаемы для сополимеров стирола с дивинилбензолом, в которых отсутствуют функциональные группы, способные к сильному взаимодействию с поверхностью). В табл. 2 приведены также данные по влиянию молекулярного веса исходного полизэфира на эффективную плотность спшивки при одинаковом соотношении NCO/OH . С увеличением молекулярного веса полизэфира, эффективная плотность спшивки уменьшается как для свободных пленок, так и для пленок на подложке, что связано с уменьшением общей концентрации активно взаимодействующих с поверхностью функциональных групп. На рис. 2 дана зависимость эффективной плотности спшивки от содержания NCO -групп в единице объема. С ростом содержания NCO -групп растет общее число связей в системе. Но ход кривых различен для свободной пленки и пленки на подложке. Эффективная плотность сетки на подложке сначала выше, чем в свободной пленке, а затем ниже. В данном случае наличие большого числа полярных групп ограничивает подвижность полизэфирных блоков цепей и в присутствии подложки способствует, очевидно, образованию более дефектной сетки с меньшей эффективной плотностью спшивки.

Таким образом, очевидно, что наличие поверхности раздела вносит существенную специфику в формирование полимера трехмерной структуры, влияя как на протекание химической реакции, так и на химическую и эффективную густоту трехмерной сетки, а отсюда на структуру полимера, что особенно существенно с точки зрения регулирования свойств поверхностных пленок.

Дальнейшие задачи в этой области заключаются, по нашему мнению, в том, чтобы на основании кинетических и химических исследований установить детали механизма этого влияния и связать его с физической структурой образующегося на поверхности полимера. Это имеет важное значение для нахождения оптимальных путей получения армированных пластиков и наполненных полимеров, в которых вследствие рассмотренных выше причин происходят значительные изменения физико-химических свойств поверхностных слоев, а отсюда и физико-механических показателей. Решение указанной выше проблемы важно также с точки зрения установления общих связей между химическими и структурными превращениями в полимерах.

Выводы

Рассматриваются случаи образования трехмерных полимеров при полимеризации в присутствии развитой твердой поверхности.

На ряде примеров показано, что в этих условиях образуется более дефектная трехмерная сетка, что связано с влиянием границы раздела на скорости реакции роста и обрыва и адсорбционным понижением подвижности растущих полимерных цепей. Влияние поверхности оказывается также и на эффективной плотности трехмерной сетки вследствие возникновения дополнительных узлов сетки в результате взаимодействия с поверхностью.

Институт химии
высокомолекулярных соединений
АН УССР

Поступила в редакцию
18 IX 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Азори, Н. А. Платэ, Г. Д. Рудковская, Т. А. Соколова, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 8, 759, 1966.
2. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, И. И. Курбанова, Докл. АН СССР, 162, 1095, 1965; Высокомолек. соед., 7, 2108, 1965.
3. Ю. С. Липатов, Физико-химия наполненных полимеров, изд-во «Наукова думка», 1967.
4. Ю. С. Липатов, Л. М. Сергеева, Высокомолек. соед., 8, 1895, 1966.
5. Ю. С. Липатов, Докл. АН БССР, 5, 69, 1961.
6. В. Boonstra, E. Dannenberg, Rubber and Plast Age, 82, 838, 1958.

7. O. Lorenz, G. Parks, J. Polymer Sci., 50, 299, 1961.
 8. G. Krauss, J. Appl. Polymer Sci., 7, 861, 1963.
 9. Т. Э. Липатова, Тезисы Второго Всесоюзн. совещания по химии и физико-химии полиуретанов, изд-во «Наукова думка», 1968, стр. 15.
 10. В. А. Карагин, В. А. Кабанов, ИВХО им. Д. И. Менделеева, 9, 6021, 1964.
 11. Л. М. Сергеева, Ю. С. Липатов, Н. И. Бинькевич, Синтез и физико-химия полиуретанов, изд-во «Наукова думка», 1967.
 12. Ю. С. Липатов, Л. М. Сергеева, Н. И. Бинькевич, С. И. Омельченко, Н. П. Сметанкина, Высокомолек. соед., Б10, 816, 1968.
-

EFFECT OF BOUNDARY SURFACE ON SYNTHESIS AND STRUCTURE OF TRIDIMENSIONAL POLYMERS

Yu. S. Lipatov

Summary

Preparation of tridimensional polymers by polymerization in presence of developed solid surface has been discussed. On some examples it has been shown that more defected network is formed due to effect of boundary surface on rates of propagation and termination and adsorption decrease of mobility of propagating chains. Surface also influences effective density of network due to rising of additional network knots as a result of interaction with the surface.
