

На рис. 2 показаны кривые МВР диметилсилоановых эластомеров, полученных в присутствии различных регуляторов МВ. В предыдущей статье [3] нами отмечалось, что введение декаметилтетрасилюксана сильно уменьшает «шлейф» кривой МВР в области высоких молекулярных весов.

Как видно из рис. 2, эффективность регулятора отражается на длине «шлейфа» кривой и величине максимума в низкомолекулярной области кривой МВР.

В табл. 2 помещены молекулярные веса (\bar{M}_v) и вычисленные по интегральным кривым \bar{M}_w / \bar{M}_n , а также показатели полидисперсности \bar{M}_w / \bar{M}_n для эластомеров, полученных в присутствии различных регуляторов МВ при продолжительности полимеризации 12 час. Молекулярные веса определяли через каждые 1—2 часа полимеризации, и было замечено, что во всех случаях после четырех часов они не возрастили.

При одинаковой концентрации регулятора и условиях полимеризации средние МВ зависят от эффективности регулятора МВ. Чем эффективнее регулятор, тем ниже молекулярные веса эластомера. Соответственно уменьшаются и показатели полидисперсности полисилюксановых эластомеров.

Выводы

1. Фенильные заместители у атомов кремния повышают эффективность влияния дисилюксанов на молекулярный вес эластомеров при анионной полимеризации органоциклических с участием регуляторов молекулярного веса.

2. При повышении эффективности регуляторов молекулярного веса заметна тенденция к уменьшению степени неоднородности полисилюксановых эластомеров.

Всесоюзный научно-исследовательский институт
синтетического каучука им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
30 III 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Давыдова, З. С. Лебедева, В. Г. Оплачко, Каучук и резина, 1966, № 2, 2.
2. М. Кучера, М. Елинек, Высокомолек. соед., 2, 1860, 1960.
3. В. П. Давыдова, З. С. Лебедева, И. А. Грязных, Высокомолек. соед., А9, 2226, 1967.
4. В. П. Давыдова, Н. А. Правикова, Т. А. Якушина, В. И. Яковleva, Высокомолек. соед., 8, 436, 1966.
5. Т. Ф. Тенишева, А. Н. Лазарев, М. Г. Воронков, Химия и практическое применение кремнеорганических соединений, Тр. конференции по химии и практическому применению кремнеорганических соединений, ЦБТИ, вып. 3, 1958, стр. 66.
6. Е. Г. Каган, А. Л. Клебанский, Изв. АН Латв. ССР, серия химич., 1965, 111.
7. А. Г. Кузнецова, В. И. Иванов, С. А. Голубцов, Кремнеорганические соединения, Тр. совещания, НИИТЭХим, 1966, вып. 4, стр. 82.

УДК 678.01:53

О СТРУКТУРЕ КЛЕЕВОГО ШВА

*Г. С. Польсман, Л. В. Гинзбург, М. Ф. Бухина,
А. С. Кузыминский, В. Г. Калашникова, З. Я. Берестнева*

Прочностные свойства клеевого шва определяются как когезионными свойствами пленки клея, с применением которого получен данный шов, так и адгезией этой пленки к склеиваемым поверхностям. Вопрос о механизме образования клеевого слоя неясен. Существование пограничных зон, отличающихся по своей структуре от компонентов системы, является известным фактом, однако размеры этих областей и их структура для кон-

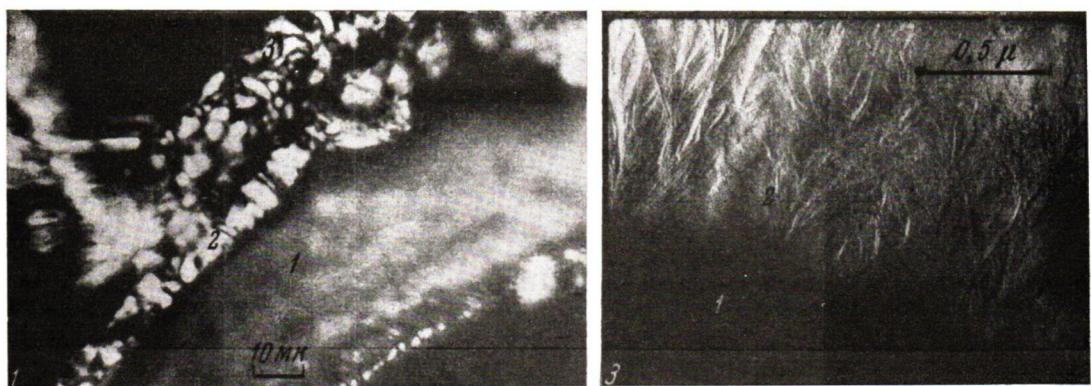


Рис. 1. Микрофотография ультратонкого среза склейки алюминиевая фольга — полихлоропрен НП;
1 — металл, 2 — пограничная зона ориентированного полимера, 3 — удаленная от поверхности
металла область изотропного полимера

Рис. 3. Микрофотография тонкой пленки полихлоропрена НП (получена из бензольного раствора на поверхности воды), содержащей частицы оксида железа (обозначения см. рис. 1)

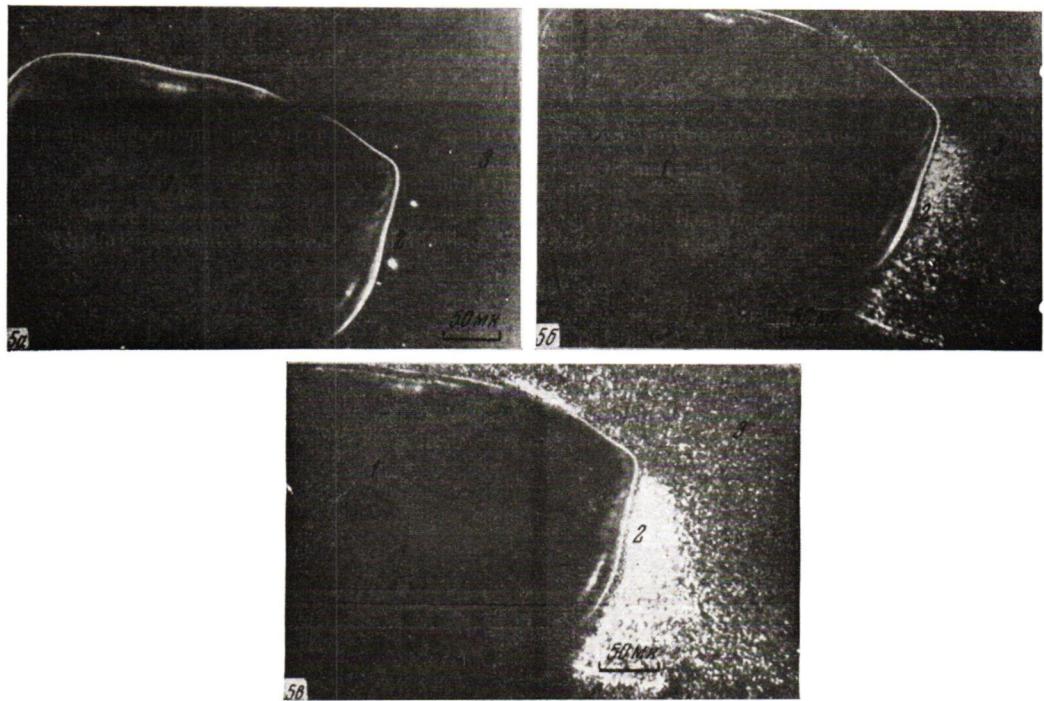


Рис. 5. Кинетика формирования ориентированного слоя полимера вокруг частиц железа в
тонкой пленке, полученной на стеклянной пластинке (обозначения см. рис. 1)

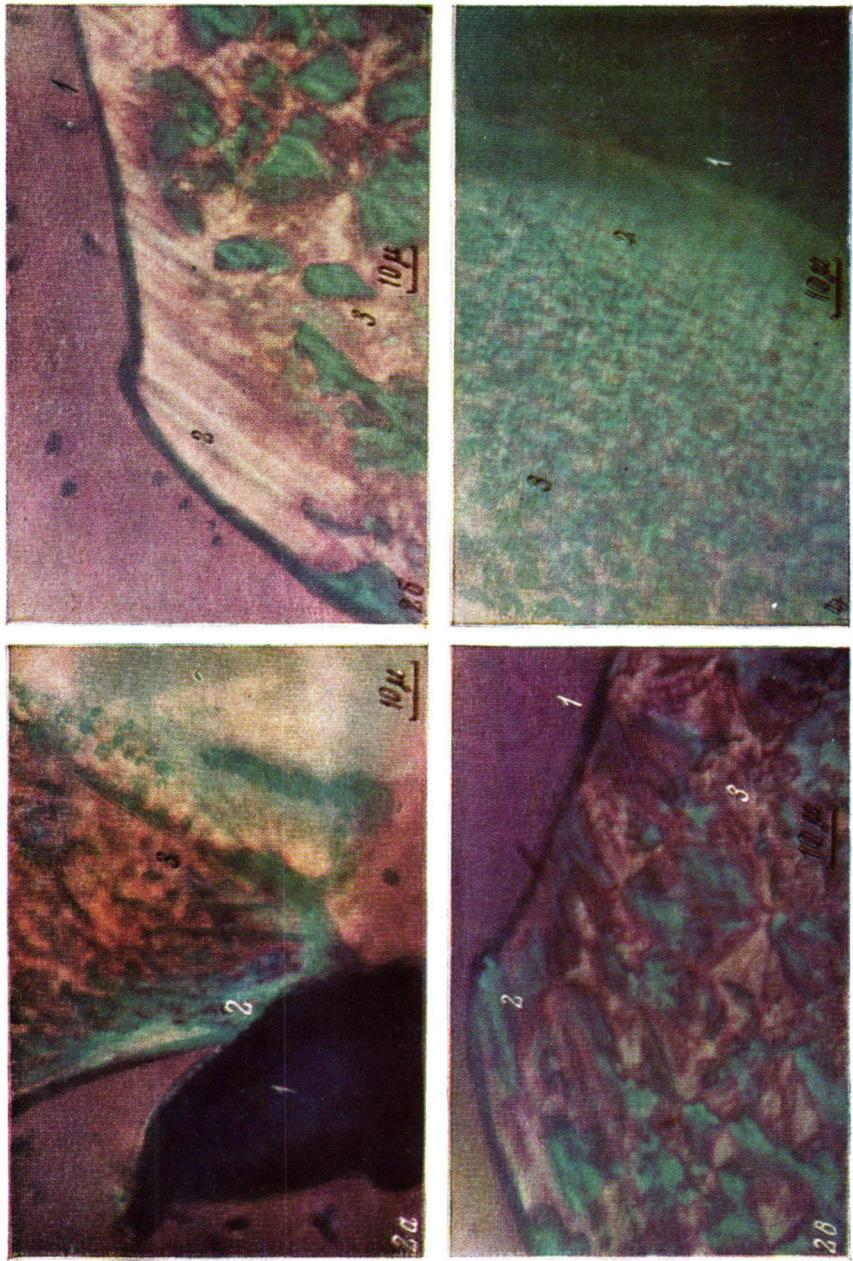


Рис. 2. Микрофотографии ультратонких срезов склеек алюминиевой фольги — полихлоропрен НП, полученные с применением красной пластиинки первого порядка (условные обозначения см. рис. 1)

Рис. 4. Микрофотография тонкой пленки полихлоропре на НП с частичками железа, полученной на стеклянной пластиинке (условные обозначения см. рис. 1)

крайних случаев, в частности для адгезионных соединений, не изучены. По данным Бикермана [1], такое соединение можно разделить на 5 структурных слоев: 2 слоя склеиваемых материалов, 2 пограничных слоя и пленка адгезива. Дункен [2], учитывая поверхности раздела атомарной или молекулярной толщины и пограничные слои субстрата, делит адгезионное соединение на 9 слоев.

Наиболее четкое прямое наблюдение морфологии клеевого слоя возможно для адгезива, содержащего кристаллизующийся полимер. В связи с этим мы поставили перед собой задачу — исследовать морфологию клеевого шва на основе кристаллизующегося каучука на границе с субстратом.

В качестве объекта исследования был выбран быстро кристаллизующийся хлоропреновый каучук — наирит НП, применяемый в kleях для холодного крепления резины к металлу [3], а в качестве субстрата — металлы и их окислы. Исследование проводили в двух направлениях. В первом случае изучали структуру пограничной зоны непосредственно в массиве клеевого соединения с помощью метода ультратонких срезов [4]. Срезы толщиной 0,1—0,2 μm получали на ультрамикротоме при замораживании до -180° и исследовали с помощью светового микроскопа в проходящем поляризованном свете. Клеевое соединение получали нанесением пленки полихлорпрена из бензольного раствора полимера на алюминиевую фольгу толщиной 30—40 μm . Поверхность фольги предварительно очищали травлением в разбавленной соляной кислоте с последующим промыванием в проточной воде, затем в ацетоне и высушиванием на воздухе.

Во втором случае исследовали в световом микроскопе модельные системы, представляющие собой частицы металла или окиси металла с нанесенным на них слоем полимера из разбавленного раствора полихлорпрена. Размер частиц составлял 1—50 μm в случае окиси железа и 0,1—1 μm в случае реактивного восстановленного железа. Такие же системы с мелкими частицами окислов металлов (1—10 μm) изучали в электронном микроскопе.

Изучение тонких срезов показывает, что на границе адгезив — субстрат образуется слой, состоящий из плотного ряда кристаллических образований вытянутой формы, ориентированных относительно границы раздела (рис. 1). Исследование с красной пластинкой 1-го порядка (рис. 2, а) показывает, что сферолиты ориентированы одинаково. Более четко анизотропная структура пограничного слоя видна на срезах крупносферолитного образца, у которого перед получением среза фольга была растворена в щелочи (рис. 2, б). Изменение плоскости поляризации света показывает (рис. 2, в), что отдельные сферолиты ориентированного слоя «вытянуты» до 70 μm при диаметре сферолитов, удаленных от поверхности раздела, равном 40—45 μm . Толщина ориентированного слоя, определенная по срезам, составляет 7—70 μm . С увеличением расстояния от фольги упорядоченность исчезает, кристаллизация идет с образованием дефектносферолитной структуры без признаков ориентации.

Электронно-микроскопическое исследование тонких пленок полихлорпрена с частицами окиси железа, полученных на поверхности воды, показало, что такие частицы являются центрами кристаллизации (рис. 3). В световом микроскопе также был обнаружен ориентированный слой полимера вокруг частиц железа (рис. 4), причем удалось наблюдать кинетику формирования анизотропного слоя полимера, представленную на рис. 5, а—в, из которых видно, что в пограничной зоне происходит не только ориентированный, но и ускоренный рост сферолитов, который нивелируется с удалением от поверхности металла. Ширина ориентированного слоя в конце процесса составляла 30—70 μm .

Возникновение ориентированного слоя на границе раздела полимер — низкомолекулярный кристалл часто связывают с явлением эпитаксии. Однако для эпитаксиальных явлений характерна весьма малая ширина ориентированного слоя ($\sim 100 \text{ \AA}$) [5].

Шонхорн [6] объясняет образование надкристаллической структуры на границе полиэтилен — алюминий возникновением на поверхности металла многочисленных центров кристаллизации, из которых рост сферолитов

литов может осуществляться только в одном направлении. Им исследованы образцы, полученные из расплава полиэтилена, после их расслаивания. Вероятно, это может иметь место для отдельных сферолитов, находящихся непосредственно на поверхности металла. Но ориентированный рост сферолитов и ускорение кристаллизации, как видно из рис. 2, а; 4, 5, б, в, происходит на всех центрах кристаллизации, находящихся в граничной зоне шириной 7—70 мк. Это позволяет считать, что поверхность раздела между адгезивом и металлическим субстратом может оказывать как зародышеобразующее, так и ориентирующее действие в процессе формирования надмолекулярных структур.

Ранее [7, 8] было замечено, что на границе раздела твердое вещество — полимер возникают напряжения, которые считают ответственными за начало кристаллизации. Очевидно, такое положение имеет место в рассматриваемом случае. Возникновение на границе между полимерным адгезивом и твердым субстратом напряжений, обусловливающих ориентирующее влияние поверхности, можно объяснить изменением свободной энергии граничного слоя полимера при смачивании поверхности субстрата, а также отверждением адгезива в результате охлаждения, полимеризации или удаления растворителя, как в рассматриваемом примере. Кристаллизация в напряженных полимерах протекает с уменьшением напряжения в системе [9]. Поэтому при применении адгезива на основе кристаллизующегося полимера напряжения, возникающие в граничной зоне, вызывают ускоренную и ориентированную кристаллизацию, которая сопровождается релаксацией этих напряжений. При этом ориентированная кристаллизация граничного слоя увеличивает его прочность по сравнению с блоком изотропного полимера.

Интересно отметить, что толщина kleевого слоя, при котором обеспечивается максимальная прочность адгезионного соединения, лежит в пределах размеров ориентированного граничного слоя, определенного с помощью ультратонких срезов. Существуют три гипотезы для объяснения известного факта увеличения прочности kleевого соединения с уменьшением толщины kleевого шва, впервые установленного Мак-Бэном [10]. Его объясняют упрочнением в тонких слоях при переходе от хаотически расположенных молекул к правильно ориентированным адсорбционным слоям [10]; существованием поверхностных сил, действующих на дальних расстояниях [11]; уменьшением вероятности появления более грубых дефектов [12]. Эти гипотезы обсуждены в работах [13, 14].

Возникновение на границе раздела адгезив — субстрат ориентированного слоя надмолекулярных образований, имеющего повышенную прочность, также может служить объяснением зависимости прочности адгезионного соединения от толщины kleевого шва. Один порядок величины ориентированного слоя, обнаруженный для разных объектов [6, 15], позволяет предположить, что это явление носит достаточно общий характер.

Авторы выражают глубокую благодарность акад. В. А. Каргину за ценные советы и замечания при обсуждении работы.

Выводы

1. Прямым методом показано наличие ориентированного слоя полимера толщиной 7—70 мк на границе раздела адгезив — металл, что подтверждает предположение о неоднородности морфологии kleевого шва.
2. Влияние поверхности металлического субстрата на кристаллизацию полимера проявляется в увеличении числа центров кристаллизации активными участками поверхности, а также в увеличении скорости кристаллизации на центрах, находящихся в сфере действия напряжений, возникающих на границе раздела.
3. Наличие напряжений на границе раздела в kleевом соединении приводит к образованию ориентированного слоя адгезива, что может служить

объяснением изменения прочности клеевого соединения в зависимости от толщины клеевого шва.

Научно-исследовательский институт
резиновой промышленности
Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
26 V 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. J. J. Bikerman, *The Science of Adhesive Joints*, Akademie Press, New York — London, 1961, p. 30.
2. H. Dunken, *Plaste und Kautschuk*, 9, 314, 1962.
3. А. М. Медведева, Т. П. Сыроватко, А. И. Житловская, Л. А. Аматуна и, М. Г. Никогосян, *Каучук и резина*, 1966, № 4, 22.
4. Б. М. Горелик, И. Г. Жихаревич, М. Ф. Бухина, Заводск. лаб., 2, 202, 1966.
5. J. A. Koutsky, A. G. Walton, E. Bauer, *J. Polymer Sci.*, 4, A-2, 611, 1966.
6. H. Schonhorn, *J. Polymer Sci.*, B2, 465, 1964.
7. В. А. Каргин, Т. И. Соколова, Т. К. Шапошникова, Высокомолек. соед., 7, 385, 1965.
8. Г. Л. Слонимский, Ю. К. Годовский, Высокомолек. соед., 8, 718, 1966.
9. A. N. Gent, *Trans. Faraday Soc.*, 50, 521, 1954.
10. I. W. McBain, *J. Phys. Chem.* 31, 1674, 1927.
11. J. Th. G. Overbeek, M. I. Spragga, *Dis. Faraday Soc.*, 1954, № 18, 12; Б. В. Дерягин, *Dis. Faraday Soc.*, 1954, № 18, 85.
12. J. J. Bikerman, *J. Soc. Chem. Industr. transact.*, 60, 23, 1941.
13. П. П. Кобеко, *Аморфные вещества*, 1953, стр. 248.
14. W. C. Wake, *Trans. and Proc. Inst. Rubber Ind.*, 35, 145, 1959; *Химия и технол. полимеров*, 1960, № 12, 136.
15. Ю. М. Малинский, И. В. Эпельбаум, Л. И. Иванова, Г. В. Виноградов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 8, 1886, 1966.

УДК 661.733.01:53:541.64

ТЕПЛОТЫ РАСТВОРЕНИЯ ДИХЛОРАНГИДРИДОВ В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ И ПОБОЧНЫЕ РЕАКЦИИ ПРИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

Д. Ф. Соколова, Л. Б. Соколов

Синтез полимеров поликонденсацией в растворе с применением дихлорангидридов дикарбоновых кислот находит в настоящее время широкое применение [1, 2]. Однако некоторые растворители могут химически взаимодействовать с дихлорангидридами, при этом подобные реакции ограничивают молекулярный вес полимера, а иногда делают получение достаточно высокомолекулярного полимера невозможным [3]. Поэтому оценка отношения растворителей к дихлорангидридам с точки зрения возможности протекания химических реакций между ними представляет большой интерес. Поскольку молекулярный вес полимера при синтезе в растворе может также ограничиваться рядом иных факторов (чистота мономеров, выпадение полимера из раствора и т. д.), возникает необходимость оценки побочных реакций иными методами, чем пробная поликонденсация.

Нами были определены теплоты растворения дихлорангидридов изофталевой (ХАИК) и себациновой (ХАСК) кислот в ряде органических растворителей и полученные данные использованы для оценки возможности протекания реакций дихлорангидридов с растворителями, т. е. побочных реакций.