

УДК 541.64:53

**ВЛИЯНИЕ ТВЕРДОЙ ПОВЕРХНОСТИ НА НАДМОЛЕКУЛЯРНУЮ  
СТРУКТУРУ СШИТЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ**

*A. Н. Куксин, Л. М. Сергеева, Ю. С. Липатов,  
Л. И. Безрук*

Широкое применение полиуретанов в качестве клеев и покрытий, в которых эксплуатационные характеристики во многом обусловлены высокой адгезией полимера к твердой поверхности, выдвигает необходимость исследования процессов, происходящих при формировании полиуретановой пленки на твердой поверхности. Твердая поверхность ограничивает гибкость и изменяет характер упаковки, что приводит к изменению свойств полимера в тонких слоях у субстрата [1].

Ранее нами было показано [2], что одним из факторов, определяющих прочность адгезионной связи, является структура трехмерной сетки, которая возникает при отверждении полиуретанов на твердой поверхности и зависит от природы полиуретанов и твердой поверхности, на которой идет формирование покрытия. Было установлено, что изменение эффективной густоты сетки полиуретанов в присутствии твердой поверхности в значительной мере определяется типом подложки, природой и молекулярным весом применяемого олигоэфира и зависит от гибкости цепи между узлами и концентрации полярных групп.

Определение величины  $M_c$  методом Флори для полиуретанов, нанесенных на различные поверхности, в зависимости от толщины слоя показало, что влияние твердой поверхности распределяется на значительную глубину [2].

По мере увеличения толщины поверхностного слоя различие между величинами  $M_c$  свободных пленок и пленок на поверхности уменьшается, и при толщине, равной 120 мк и выше, величины  $M_c$  в обоих случаях становятся одинаковыми.

Эти результаты подтверждают сделанные ранее выводы [1], что влияние твердой поверхности существенно отражается на структуре как линейных, так и сетчатых полимеров и распространяется на значительное расстояние от подложки.

Прямые доказательства влияния подложки на характер надмолекулярных структур жестких полиэфирных и эпоксидных покрытий были получены Зубовым и сотр. [3—6] путем электронно-микроскопического исследования.

С изложенных выше позиций представляет существенный интерес исследование влияния подложки на формирование надмолекулярных структур в эластичных аморфных сетчатых полимерах, где была обнаружена зависимость эффективной плотности сетки на подложке от гибкости цепи и от характеристики полимера.

В связи с этим в настоящей работе на примере полиуретанов мы провели детальное исследование влияния природы поверхности, олигоэфира, его молекулярного веса и соотношения компонентов, используемых для синтеза, на характер надмолекулярных структур, образующихся на границе раздела фаз. Нами изучались покрытия, нанесенные на сталь, латунь, дюралюминий и стекло.

**Экспериментальная часть**

Предварительно поверхности металлов механической обработкой доводили до 14 класса чистоты, используя алмазные пасты с дисперсностью абразива от 80 до 1 мк. Чистоту поверхности контролировали профилометром-профилографом завода

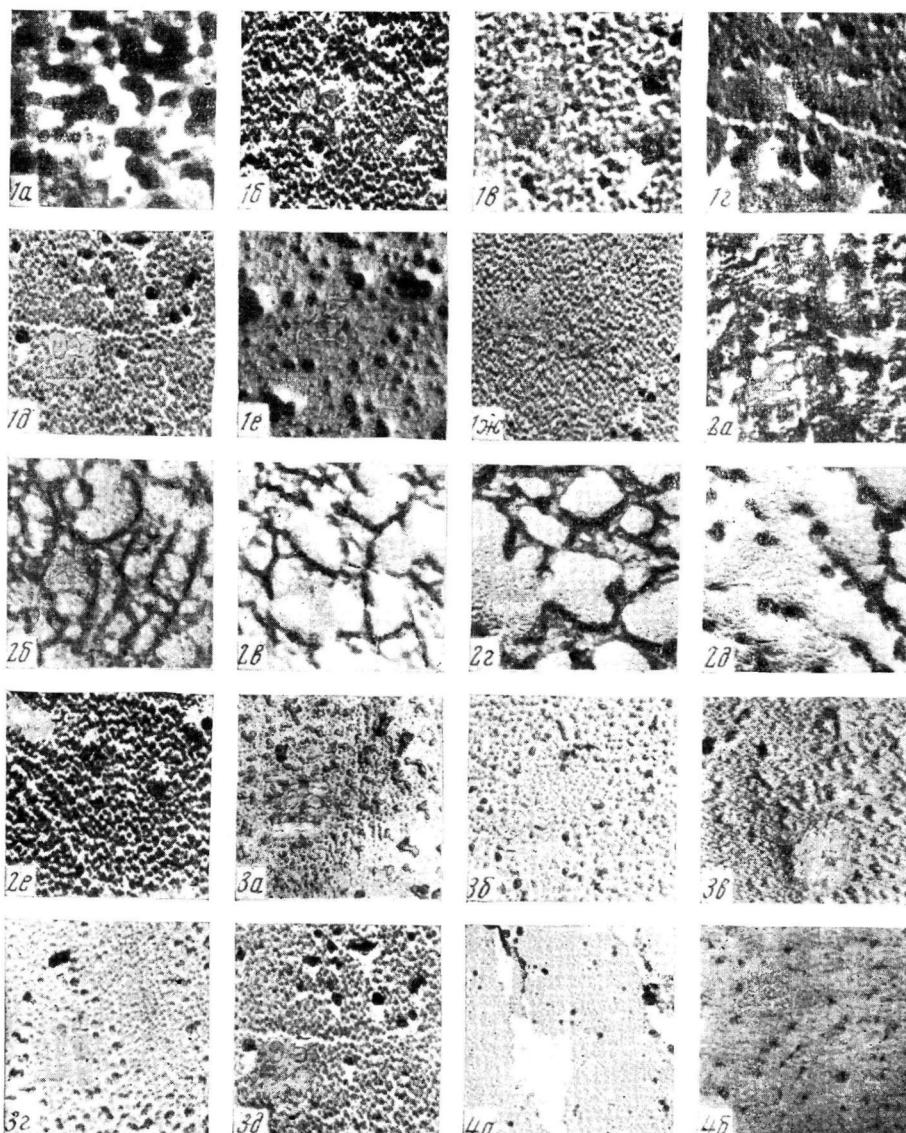


Рис. 1. Структура «свободных» пленок полиуретанов различной природы олигоэфира и густоты пространственной сетки:

*a* — ОДА-600 при соотношении NCO : OH = 1,25 : 1; *б* — ОДА-600, NCO : OH = 1,5 : 1; *в* — ОДА-600, NCO : OH = 2 : 1; *г* — ОДА-1200, NCO : OH = 1,5 : 1; *д* — ОДА-1200, NCO : OH = 2 : 1; *е* — ТГФ-ОП-1200, NCO : OH = 2 : 1; *ж* — ТГФ-ОП-1200, NCO : OH = 4 : 1

Рис. 2. Структура полиуретана (ОДА-600, NCO : OH = 1,5 : 1) на различном удалении от твердой (стальной) поверхности:

*а* — на границе полимер — твердая поверхность; *б* — на расстоянии 20—25, *в* — 45—50, *г* — 150, *д* — 160 и *е* — свыше 200 мк

Рис. 3. Структура полиуретана (ОДА-1200, NCO : OH = 2 : 1) на границе полимер — воздух, сформированного на различных поверхностях при толщине покрытия свыше 200 мк на стальной (*а*), латунной (*б*), дюралюминиевой (*в*), стеклянной (*г*) и фторопластовой (*д*) поверхностях

Рис. 4. Структура полиуретанового покрытия на границе полимер — воздух после травления в газовом разряде кислорода через 1 (*а*), 3 (*б*), 5 (*в*) и 6 час. (*г*)

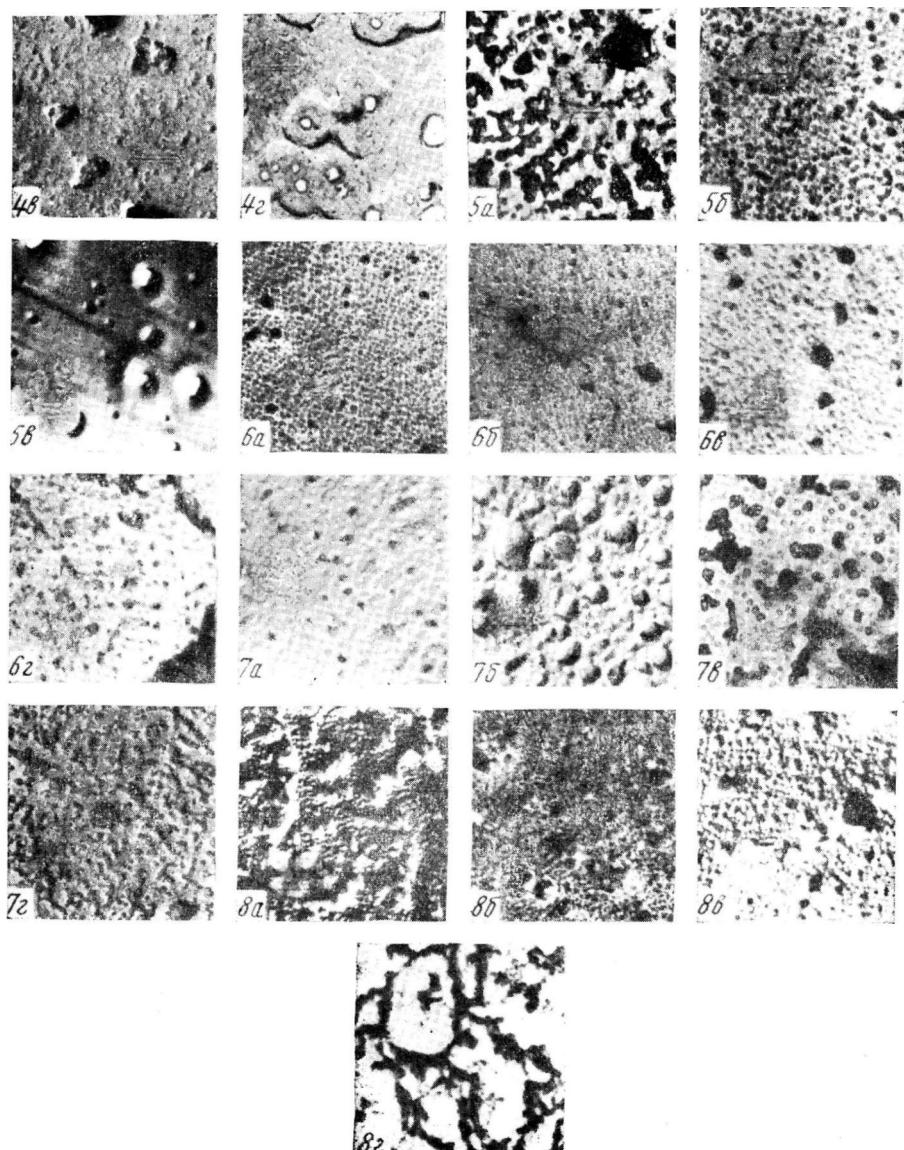


Рис. 5. Структура полиуретанового покрытия после травления в газовом разряде кислорода с границы полимер — твердая поверхность через 1 (а), 4 (б) и 7 час. травления (в)

Рис. 6. Структура полиуретанового покрытия на основе ТГФ-ОП-1200 при соотношении NCO : OH = 2 : 1 на границе полимер — стальная (а), латунная (б), дюралюминиевая (в) и стеклянная (г) поверхности

Рис. 7. Структура полиуретанового покрытия на основе ОДА-1200 при соотношении NCO : OH = 2 : 1 на границе полимер — стальная (а), латунная (б), дюралюминиевая (в) и стеклянная (г) поверхности

Рис. 8. Структура полиуретанового покрытия на основе ОДА-600 при соотношении NCO : OH = 1,5 : 1 на границе полимер — стальная (а), латунная (б), дюралюминиевая (в) и стеклянная (г) поверхности

«Калибр». Высота микронеровностей не превышала 0,01—0,03 мк, а для стекла — 0,1—0,02 мк.

В качестве объектов исследований были взяты полиуретаны на основе олигоди- этиленадипината молекулярного веса 600 (ОДА-600) и 1200 (ОДА-1200), сополимера тетрагидрофурана с 25% оксиэтиленовых звеньев (молекулярный вес сополимера 1200) (ТГФ-ОП-1200) и аддукта толуилендиизоцианата с trimетилолпропаном (ТДИ-ТМП). Густоту пространственной сетки регулировали изменением соотношения NCO : OH групп.

Структуру полиуретана на поверхности исследовали электронно-микроскопическим методом углеродных реплик с поверхностью пленок, подвергнутых травлению активным кислородом по методике, разработанной в работе [7]. Исследование адгезионной прочности полиуретановых покрытий проводили с помощью предложенного нами метода определения квазивесенской работы адгезии, основанного на отслаивании покрытий от субстрата при бесконечно малой скорости отслаивания [8].

### Результаты и их обсуждение

Для исследования влияния природы исходных компонентов, их соотношения на надмолекулярную структуру полиуретановых пленок последние были получены на фторопласте, т. е. практически при отсутствии взаимодействия с твердой поверхностью. Полученные таким образом пленки были названы «свободными», хотя здесь нужно учитывать собственно влияние границы раздела независимо от ее природы, о чем будет сказано позднее.

Исследование надмолекулярных структур этих пленок показало, что все они в пределах реализуемой разрешающей способности в 100 Å имеют глобулярный характер, который обычно наблюдается для сетчатых полимеров [9, 10]. Пример такой структуры показан на рис. 1.

Разрешение используемого нами микроскопа, достигнутое на тестобъектах, составляло 10—15 Å. Однако, учитывая, что приготовленные реплики не являются высокоращающими, мы оценили экспериментальное разрешение не менее 100 Å, так как отдельные участки реплик имели разрешение 30—35 Å, определяемое по радиусу закругления кристаллов окиси магния, с которым параллельно с основным экспериментом снимались реплики. Поэтому мы считаем, что определение масштабного размера частиц на фотографиях имеет погрешность  $\pm 10\%$  от величины частиц. Измерение размеров глобул на фотографиях проводили с помощью горизонтального компаратора ИЗА-2 с погрешностью  $\pm 5$  мк, что при нашем увеличении фотографий составляло величину меньше 10 Å.

Величина структурных образований и плотность их упаковки, под которой мы подразумеваем количество глобул на единицу площади, для этих пленок определяется густотой пространственной сетки, природой и молекулярным весом олигоэфирного блока. С увеличением густоты пространственной сетки, с одной стороны, наблюдается измельчение глобулярных образований (рис. 1, а, г, е по сравнению с рис. 1, в, д, ж) и, с другой стороны, происходит нивелирование рельефа и увеличение плотности упаковки структурных элементов.

Наблюдаются изменения размеров глобул и плотность их упаковки при сравнении картин структуры полиуретанов, полученных из олигоэфиров разной природы, но одинакового молекулярного веса и соотношения изоцианатных и гидроксильных групп. Так, структурные образования покрытий на основе простых олигоэфиров (рис. 1, е) имеют размер глобул от 850 до 1500 Å, а на основе сложных — 500—800 Å.

Рассмотрение морфологии полиуретанов одной природы и соотношения NCO : OH, полученных в условиях минимального взаимодействия с твердой поверхностью, показывает уменьшение размеров (500—800 Å) глобулярных образований для ОДА-1200 (рис. 1, д) по сравнению с ОДА-600 (рис. 1, в), где глобулы имеют размер 800—1000 Å. Мы считаем, что это связано с тем, что увеличение молекулярного веса приводит к увеличению гибкости цепей, в результате чего возможно образование более мелкоглобулярной структуры.

Наряду с изучением надмолекулярных структур «свободных» пленок полиуретанов были изучены надмолекулярные структуры на границе с твердой поверхностью.

Перед исследованием влияния твердой поверхности на образование надмолекулярных структур мы считали необходимым установить возможность влияния физического рельефа (наличие микронеровностей) на формирование структурных образований. Для этого были изготовлены реплики с нетравленых поверхностей подложек перед нанесением покрытия и после его отслаивания. Рассмотрение этих реплик под электронным микроскопом показало, что в обоих случаях наблюдается одинаковая картина, а рельеф отслоенной нетравленой поверхности полимера представлял собой зеркальное отражение подложки.

Ранее мы отмечали, что твердая поверхность и ее природа оказывают влияние на величину эффективной плотности сшивки, распространяемой на значительную глубину полимерной пленки [2].

Возникает вопрос о том, как изменяется надмолекулярная структура в полиуретанах по толщине от подложки. Для выяснения этого были получены пленки различной толщины на твердой поверхности. На рис. 2, *a*—*d* представлены фотографии надмолекулярных структур полиуретана на основе ОДА-600 ( $\text{NCO} : \text{OH} = 1,5 : 1$ ), полученных на стали и отстоящих от ее поверхности на различную толщину пленки. Изучение надмолекулярных структур проводили от границы раздела полимер — воздух. Как видно из микрофотографий, в данном случае на границе с подложкой наблюдается сплошная сетка вторичных глобуллярных образований, между ячейками которых находится плотноупакованная мелкоглобуллярная структура (рис. 2, *a*). По мере утолщения пленки наблюдается увеличение размеров ячеек вторичных образований вплоть до толщины, равной 160  $\mu\text{m}$ . Выше 160  $\mu\text{m}$  структура пленок, сформированных на твердой поверхности, становится аналогичной структуре «свободной» пленки (рис. 2, *e*), т. е. пленки, сформированной на границе раздела полимер — воздух (рис. 1, *b*). Кроме того, следует отметить, что при толщинах покрытия выше 200  $\mu\text{m}$  природа подложки не влияет на характер структур (рис. 3, *a* — *d*).

Представляло интерес выяснить изменение характера надмолекулярных структур по глубине в пленках толщиной выше 200  $\mu\text{m}$  при удалении от поверхности раздела полимер — твердое тело и полимер — воздух. Для этого было проведено послойное травление на различную глубину пленки с поверхности покрытия и такой же пленки, предварительно отслоенной, со стороны твердой поверхности в газовом разряде кислорода [11].

Удаление продуктов травления контролировали весовым методом с использованием кварцевых микровесов чувствительностью около 2  $\mu\text{g}/\text{м.м.}$ , а их качественный состав определяли масс-спектрометрически. Масс-спектрометрический анализ показал, что продукты травления состоят из паров воды и газов  $\text{NO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  и др., которые удаляли путем непрерывной откачки вакуумными насосами при давлении  $10^{-2}$   $\text{м.м.}$

На рис. 4, *a*—*g* приведены фотографии надмолекулярных структур полиуретанового покрытия, полученного на стали, с границы раздела полимер — воздух после разного времени травления.

После 1 часа травления (рис. 4, *a*) наблюдается мелкоглобуллярная плотноупакованная структура с размерами глобул 300—500 Å и ассоциаты глобул размером 1400—1800 Å. Травление в течение 3 час. выявило менее плотноупакованную глобуллярную структуру с размером глобул 500—900 Å и ассоциаты глобул размером до 2500 Å, а пятичасовое травление вскрыло слой, у которого отдельные глобулы и ассоциаты не образуют плотной упаковки, которая наблюдалась в слоях, находящихся ближе к границе полимер — воздух. Травление полиуретанового покрытия в течение 6 час. выявило наличие слоя, в котором отсутствует структура.

Послойное исследование надмолекулярных структур такой же пленки полиуретана, но проведенное при травлении ее в газовом разряде с границы полимер — подложка, выявило наличие слоев, отличающихся структурой. На рис. 5, *a* представлены надмолекулярные структуры, которые были выявлены после 1 часа травления. В этом слое наблюдаются фибриллоподобные вторичные образования глобул, пространство между которыми заполнено плотноупакованными мелкими глобулами размером 400—600 Å.

В слое, вскрываемом после 4 час. травления, отсутствуют фибрillлоподобные вторичные образования, являющиеся результатом влияния твердой поверхности (в нашем случае стали) на протекание процесса структурообразования, и наблюдается глобулярная структура с размером глобул 750–1300 Å; травление в течение 7 час. выявляет наличие бесструктурного слоя.

Таким образом, исследование структуры сшитых аморфных полиуретановых пленок значительной толщины (свыше 200 мк), сформированных на твердой поверхности, при послойном их изучении показывает, что до некоторого предела на образование надмолекулярной структуры оказывает влияние граница раздела фаз. В слоях полимера, находящихся на значи-

Таблица 1  
Зависимость квазиравновесной работы адгезии ( $A \cdot 10^{-5}$ , эрг/см<sup>2</sup>)  
полиуретановых покрытий от природы олигоэфира, соотношения групп  
NCO : OH и типа твердой поверхности

Тип подложки	Олигоэфир					
	ОДА-1200			ТГФ-ОП-1200		
	соотношение NCO : OH					
	1,25 : 1	1,5 : 1	2 : 1	4 : 1	2 : 1	4 : 1
Сталь	0,25	0,28	0,28	0,28	0,47	1,97
Латунь	0,22	0,26	0,23	0,20	0,34	1,50
Дюралюминий	0,16	0,25	0,25	0,18	0,34	0,75
Стекло	0,17	0,25	0,26	0,18	0,28	0,30

тельных расстояниях от границы раздела, размеры структурных элементов столь малы, что оказываются за пределами экспериментального разрешения 100 Å. Представлялось интересным сопоставить результаты исследования морфологии надмолекулярных структур с полученными нами ранее данными по адгезии исследуемых покрытий к различным подложкам [2]. В табл. 1 приведены результаты исследования зависимости адгезии полиуретановых покрытий на основе сложного олигоэфира ОДА-1200 и простого ТГФ-ОП-1200 с разной густотой пространственной сетки. Из этой таблицы видно, что адгезия убывает в ряду: сталь > латунь > дюралюминий > стекло. Следует отметить, что в этом же порядке уменьшается и величина поверхностного натяжения исследованных подложек. Иными словами, наибольшая адгезия наблюдается в случае подложек с большей поверхностной энергией.

Различие в адгезии полиуретанов на основе простых и сложных олигоэфиров можно связать с различием в энергии взаимодействия полимерных цепей друг с другом в обоих случаях. Известно, что межмолекулярное взаимодействие в полиуретанах на основе простых олигоэфиров значительно меньше, чем сложных [12]. Поэтому гибкость отрезков цепей в случае сложных олигоэфиров меньше, и, следовательно, способность к контактированию с поверхностью хуже, чем отрезков цепей полиуретанов на основе простых олигоэфиров. В связи с этим число контактов полимер — поверхность покрытий на основе сложных олигоэфиров будет меньше, чем на основе простых, что должно приводить к уменьшению адгезии первых.

В соответствии с этим и надмолекулярная структура покрытий на основе простых олигоэфиров характеризуется плотной упаковкой глобул на всех подложках (рис. 6, а — г), с более крупными на границе с дюралюминием и стеклом (рис. 6, в, г).

Для полиуретана на основе сложного олигоэфира на границе с подложками характерно беспорядочное расположение глобулярных образований различных размеров и менее плотная упаковка, чем в случае простых олигоэфиров (рис. 7, ср. с рис. 6).

Адгезия полиуретановых покрытий возрастает с уменьшением молекулярного веса исходного олигоэфира. Так, адгезия покрытий на основе ОДА-600 выше, чем ОДА-1200 (табл. 2). Это можно объяснить увеличением концентрации полярных групп в единице объема за счет уменьшения молекулярного веса олигоэфира и, в связи с этим, возрастанием вероятности образования связей полимер — поверхность. Кроме этого, меняется порядок изменения адгезии в ряду подложек. Этот ряд имеет вид: сталь > дюралюминий > стекло > латунь и отличается от ряда, установленного для случая ОДА-1200 и ТГФ-25% ОП-1200.

Мы полагаем, что при объяснении инверсии в ряду подложек и зависимости адгезии от природы твердой поверхности нужно учитывать изменение

Таблица 2  
Зависимость квазивновесной работы адгезии полиуретановых покрытий на основе сложных олигоэфиров от молекулярного веса последнего

Олигоэфир	NCO : OH	[NCO] · 10 <sup>3</sup> , моль/см <sup>3</sup>	A · 10 <sup>-5</sup> , эрг/см <sup>2</sup>			
			сталь	латунь	дюралюминий	стекло
ОДА-1200	1,25 : 1	1,17	0,23	0,22	0,16	0,17
	1,5 : 1	1,24	0,28	0,26	0,25	0,26
	2 : 1	1,58	0,28	0,23	0,25	0,26
	4 : 1	2,16	0,28	0,20	0,18	0,18
ОДА-600	1,25 : 1	1,85	0,64	—	0,38	0,63
	1,5 : 1	2,04	1,24	0,59	1,24	1,18
	2 : 1	2,22	1,45	1,24	1,27	1,33

ние гибкости отрезков цепей между узлами при уменьшении молекулярного веса олигоэфира, увеличение концентрации полярных групп и степень взаимодействия с твердой поверхностью, которая приводит к изменению характера структурообразования, происходящего на границе раздела с твердым телом.

Электронно-микроскопическое исследование структур на границе с твердым телом для этих покрытий показало (рис. 8, а — г), что на границе со сталью и дюралюминием, где величина адгезии наибольшая, наблюдается цепочечная агрегация глобул, образующих как бы сплошную сетку, которая в случае поверхности из дюралюминия более редкая (рис. 8, б). Ячейки этой сетки заполнены плотноупакованными глобулами различных размеров. На стеклянной подложке эта упорядоченность не наблюдается (рис. 8, в), однако наряду с плотноупакованными мелкими глобулами имеются вторичные глобулярные образования, которые не образуют сетки вторичных структур. На латунной поверхности (рис. 8, г) наблюдается менее плотная упаковка беспорядочно расположенных глобулярных образований различных размеров, что не могло не сказаться на прочности адгезионной связи, которая в случае латунной поверхности наименьшая (табл. 2).

Приведенные данные свидетельствуют о том, что размер глобул и их плотность упаковки, влияющая на площадь истинного контакта с поверхностью, определяют взаимодействие с ней большего или меньшего числа функциональных групп, что влияет на величину адгезионной связи. Кроме того, необходимо учитывать, что во взаимодействии на границе раздела полимер — подложка принимает участие кроме структурных элементов, обнаруживаемых при травлении, и бесструктурная часть, удаляемая во время травления в газовом разряде кислорода.

Теперь не вызывает сомнений, что существует тесная связь между характером надмолекулярных структур и физико-механическими свойствами [13—16].

Однако необходимо учитывать, что эти структуры выявляются обычно путем удаления при травлении бесструктурной части. Между тем, совер-

шенно очевидно, что эта часть играет роль связующего по отношению к надмолекулярным образованиям, аналогично роли связующего в армированных и наполненных системах. Поэтому ее учет при оценке влияния надмолекулярных структур на физико-механические свойства является необходимым. На это обстоятельство до сих пор не обращали внимания, которое сосредоточивалось преимущественно на надмолекулярных структурах. Бесструктурная часть обеспечивает равномерное распределение напряжений и сохранение монолитности материала.

Поэтому для окончательного суждения о роли надмолекулярных структур в исследуемом случае требуется оценка соотношения упорядочных и неупорядочных участков.

### Выводы

1. Исследованы надмолекулярные структуры в полиуретанах, нанесенные на различные поверхности, в зависимости от природы олигоэфира, его молекулярного веса и густоты пространственной сетки.

2. Установлено, что гибкость цепи, природа поверхности и расстояние от нее оказывают влияние на характер структурообразования на границе раздела и на переход от мелкоглобуллярной плотноупакованной и крупноглобуллярной структуре с агрегацией глобул.

Институт химии высокомолекулярных  
соединений АН УССР

Поступила в редакцию  
29 VII 1969

### ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. С. Липатов, Физико-химия наполненных полимеров, изд-во «Наукова думка», 1967.
2. А. Н. Куксин, Ю. С. Липатов, Л. М. Сергеева, Т. И. Кадурина, Сб. Синтез и физико-химия полиуретанов, изд-во «Наукова думка», 1970, стр. 125.
3. П. И. Зубов, М. Р. Киселев, Л. А. Сухарева, Докл. АН СССР, 176, 336, 1967.
4. П. И. Зубов, Л. А. Сухарева, В. А. Воронков, Коллоидн. ж., 28, 645, 1966.
5. П. И. Зубов, М. Р. Киселев, Л. А. Сухарева, Коллоидн. ж., 30, 827, 1968.
6. Л. А. Сухарева, В. А. Воронков, П. И. Зубов, Высокомолек. соед., А11, 407, 1969.
7. Л. И. Безрук, Г. А. Гороховский, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., А10, 1434, 1968.
8. Ю. С. Липатов, А. Н. Куксин, Л. М. Сергеева, Физико-химич. механика материалов, 1969, № 6, 688.
9. В. А. Каргин, И. В. Письменко, Е. Н. Чернева, Высокомолек. соед., А10 846, 1968.
10. Ю. С. Липатов, Л. И. Безрук, Ю. В. Пасечник, В. К. Иващенко Т. Е. Липатова, Докл. АН УССР, серия химич., 1969, 525.
11. Л. И. Безрук, А. П. Очкivский, Ю. В. Пасечник, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., Б11, 180, 1969.
12. Дж. Х. Саундерс, К. К. Фриш, Химия полиуретанов, изд-во «Химия», 1968.
13. В. А. Каргин, Успехи химии, 35, 1006, 1966.
14. Т. И. Соголова, Механика полимеров, 1966, 643.
15. Г. Л. Слонимский, В. Б. Коршак, С. В. Виноградова, А. И. Китайгородский, А. А. Аскадский, С. Н. Салазкин, Е. М. Белавцева, Докл. АН СССР, 156, 924, 1964; 164, 1323, 1965.
16. В. И. Павлов, А. А. Аскадский, Г. Л. Слонимский, Высокомолек. соед., А9, 365, 385, 1967.

### INFLUENCE OF SOLID SURFACE ON SUPERMOLECULAR STRUCTURE OF CROSSLINKED POLYURETHANES

*A. N. Kuksin, L. M. Sergeeva, Yu. S. Lipatov, L. I. Bezruk*

#### Summary

Supermolecular structures in polyurethanes casted on varies surfaces have been studied in dependence on nature of the oligomer, its molecular weight and density of the network. The chain flexibility, nature of the surface and distance from it influence character of structure formation at the interphase and effect transition from fine globular structure to large globular aggregates.