

электронные факторы. Зависимость глубины протекания омыления от концентрации воды в омыляющей ванне подтверждает бимолекулярный характер реакции.

Следует отметить, что при кислотном омылении АФЦ степень полимеризации последнего снижается с течением реакции, в то время как омыление АФЦ в присутствии CH_3COONa не приводит к заметному снижению степени полимеризации.

Изученные закономерности омыления АФЦ позволяют направленно регулировать химический состав смешанного эфира. Кроме того, обнаруженные явления представляют общий практический интерес для модификации свойств смешанных эфиров целлюлозы путем изменения типа катализатора омыления.

Исследование особенностей омыления других смешанных эфиров целлюлозы с дикарбоновыми кислотами продолжается.

Выводы

1. Исследованы закономерности омыления ацетофталата целлюлозы в уксуснокислой среде в присутствии катализаторов основного и кислотного характера.

2. Установлено, что в присутствии кислотного катализатора омыление ацетофталата целлюлозы происходит только по ацетильным группам без заметного снижения содержания связанной фталевой кислоты. При омылении ацетофталата целлюлозы в присутствии уксуснокислого натрия омыляются только фталильные группы, а содержание связанной уксусной кислоты не изменяется.

Владимирский научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
21 VII 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Кряжеv, Ю. Л. Погосов, Пласт. массы, 1969, № 10, 18.
2. C. J. Malm, L. B. Genung, Analyt. Chem., 25, 245, 1953.
3. О. А. Ревотов, Теоретические проблемы органической химии, Изд-во МГУ, 1964.
4. L. A. Hiller, J. Polymer Sci., 10, 385, 1952.

УДК 541.64:620.179.4

ВЛИЯНИЕ НА АДГЕЗИЮ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРНОГО СУБСТРАТА

*Ю. С. Малошук, Е. А. Войновская, Р. А. Сорокина,
Н. В. Андреева, С. С. Вояцкий*

До последнего времени при изучении адгезии большое внимание уделяли исследованию влияния на адгезию структуры и свойств адгезива [1]. И только в некоторых и весьма немногочисленных работах по адгезии затронут вопрос о значении для адгезии структуры субстрата [2—5]. Целью данной работы явилось выяснение влияния на адгезию степени кристалличности полимерного субстрата.

Объектами исследования служили адгезионные соединения, изготовленные из полизилентерефталатной пленки (субстрат) и адгезива — продукта поликонденсации смешанного полизифира терефталевой кислоты, диэтиленгликоля и этиленгликоля с содержанием диэтиленгликоля — 40% (полимер ТФ-37), по своим свойствам более эластичного, чем полизилентерефталат.

Кристалличность у полиэтилентерефталатной пленки варьировали путем вытяжки и термообработки. Получение полиэтилентерефталатных пленок, имеющих различную кристалличность, проводили по методике, описанной в работе [6]. Кристалличность пленок характеризовали двумя параллельными методами: качественно с помощью рентгеноструктурного анализа и количественно путем определения плот-

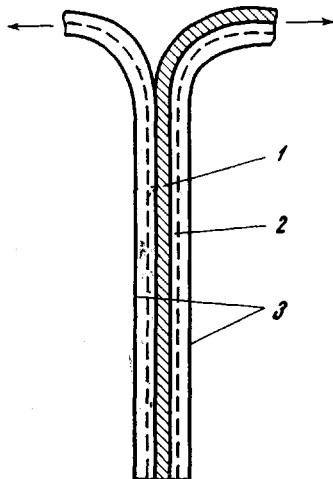


Рис. 1

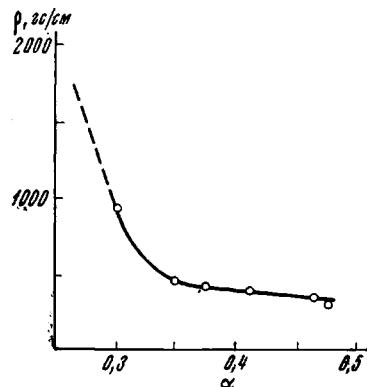


Рис. 2

Рис. 1. Адгезионное соединение типа «сэндвич»:

1 — субстрат — пленка ПЭТФ, 2 — адгезив полимера ТФ-37, 3 — укрепляющая ткань

Рис. 2. Зависимость адгезии полимера ТФ-37 к полиэтилентерефталату от степени кристалличности полиэтилентерефталата

ности полимера ρ методом градиентных труб с последующим расчетом степени кристалличности α по формуле

$$\alpha = \frac{12,13\rho - 16,20}{\rho},$$

предложенной в работе [7].

Характеристика исследованных пленок полиэтилентерефталата приведена в таблице.

Для оценки адгезии был выбран метод расслаивания, отвечающий разрушению адгезионных соединений полиэтилентерефталат — полимер ТФ-37 в условиях эксплуатации. Схема исследуемого адгезионного соединения типа «сэндвич» представлена на рис. 1. Адгезионное соединение готовили путем нанесения из раствора в метиленхлориде полимера ТФ-37 на пленку полиэтилентерефталата с последующим

Характеристика пленок из полиэтилентерефталата

Температура термофиксации пленок, °C	Продолжительность термофиксации пленок, мин.	Плотность пленки, г/см³	Степень кристалличности
100	40	1,3692	0,300
120	20	1,3746	0,345
140	10	1,3775	0,370
160	7	1,3815	0,404
180	5	1,3890	0,467
200	2	1,3900	0,476

армированием адгезива тканью. Расслаивание производили на разрывной машине марки РМИ завода «Металлист». Скорость расслаивания 200 мм/мин. Температура, при которой производили расслаивание, была 20°. Характер расслаивания контролировали рассмотрением поверхности образца после расслаивания в отражательном микроскопе. Во внимание принимали значения расслаивающего усилия только при адгезионном характере расслаивания. Относительная ошибка опыта составляла 2,5%. Показатель точности 0,80.

На основании полученных данных был построен график зависимости между величиной сопротивления расслаиванию и степенью кристалличности полиэтилентерефталата, который представлен на рис. 2. Как видно из рисунка, адгезия полимера ТФ-37 к полиэтилентерефталатной пленке с уменьшением степени кристалличности полиэтилентерефталата значительно возрастает. При этом адгезия к аморфной полиэтилентерефталатной пленке настолько велика, что расслаивание идет не по месту контакта полимеров, а по полимеру ТФ-37. Участок кривой, отвечающий когезионному характеру разрушения адгезионного соединения, на рисунке показан пунктирной линией. Полученную зависимость можно объяснить следующим образом: при нанесении на полиэтилентерефталатную пленку раствора полимера ТФ-37 происходит миграция из раствора макромолекул полимера ТФ-37 к поверхности пленки из полиэтилентерефталата. При этом возникают контакты между активными центрами полимера ТФ-37 и активными центрами полиэтилентерефталата, т. е. происходит адсорбция. Прочность адгезионной связи будет существенно зависеть от числа возникших контактов. Количество возможных контактов непосредственно связано с кристалличностью субстрата. В полиэтилентерефталате по мере увеличения степени кристалличности число активных групп, способных вступать в контакт с активными группами полимера ТФ-37, уменьшается, так как в кристаллических областях значительная часть активных групп полимера уже ориентирована и замкнута друг на друга, чего нет в аморфном полиэтилентерефталате. Следует отметить, что и развитость поверхности в этом случае играет не последнюю роль в образовании адгезионной связи. Адсорбция, естественно, выше на шероховатой поверхности аморфного адсорбента [8]. Маклорен также предполагал, что в аморфном состоянии полимеры обладают большей адгезией, чем в кристаллическом [9]. Следует также отметить, что увеличение кристаллической фазы затрудняет и возможное проникновение участков молекул полимера ТФ-37 в полиэтилентерефталат, что тоже может отрицательно сказываться на образовании прочной адгезионной связи.

Выводы

Кристалличность полимерного субстрата оказывает существенное влияние на адгезию. Чем больше кристаллической фазы в жестком полимере субстрата, тем меньше адгезионная прочность связи.

Московский институт тонкой
химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
21 VII 1969

Государственный научно-исследовательский
институт химико-фотографической
промышленности

ЛИТЕРАТУРА

1. С. С. Вуюцкий, Аутогезия и адгезия высокополимеров, Ростехиздат, 1960.
2. С. С. Вуюцкий, Ю. Л. Марголина, Успехи химии, 18, 449, 1949.
3. С. С. Вуюцкий, Б. В. Штарх, Коллоидн. ж., 16, 3, 1954.
4. Б. П. Штракман, С. С. Вуюцкий, В. А. Карагин, Высокомолек. соед., 7, 136, 141, 1965.
5. В. Г. Эпштейн, Сб. Прочность связи между элементами резинотканевых изделий в производстве и эксплуатации, Госхимиздат, 1956, стр. 131.
6. Т. Б. Коротаева, П. В. Козлов, Труды НИКФИ, 1969.
7. Волокна из синтетических полимеров, под ред. Р. Хилла, Изд-во иностр. лит., 1957, стр. 255.
8. С. Брунauer, Адсорбция газов и паров, т. 1, Изд-во иностр. лит., 1948, стр. 460.
9. A. D. McLaren, J. Polymer Sci., 3, 652, 1948; A. D. McLaren, C. J. Seiler, J. Polymer Sci., 4, 63, 1948.