

**ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ И РАСПРЕДЕЛЕНИЯ АДГЕЗИОННЫХ
СВЯЗЕЙ НА ГРАНИЦЕ ПОЛИМЕР – ПОДЛОЖКА
НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ**

П. И. Зубов, Л. А. Сухарева, М. Р. Киселев

Полимерные покрытия широко применяются не только для защиты и декоративной отделки материалов и изделий, но и в качестве оптически активных слоев при исследовании напряжений в деталях и конструкциях поляризационно-оптическим методом.

Получение покрытий с нужным комплексом свойств при решении каждой из этих задач неразрывно связано с понижением внутренних напряжений в системе полимер — подложка, возникающих в процессе формования покрытий.

При получении блочных оптически чувствительных материалов для поляризационно-оптического метода исследования напряжений уменьшение внутренних напряжений достигается регулированием химического состава полимеров и режима формования, обеспечивающих наименьшую незавершенную усадку при отверждении олигомеров [1].

Эти условия в ряде случаев оказываются недостаточными для понижения внутренних напряжений при формировании полимерных покрытий даже при малой величине усадки и сравнительно небольшой разнице в величине коэффициентов линейного расширения подложки и пленки [2].

Ранее было показано [3], что для покрытий из олигомерных систем, применяющихся для изготовления оптически активных материалов, внутренние напряжения нарастают пропорционально адгезии.

В данной работе исследовали влияние природы подложки и распределения адгезионных связей на внутренние напряжения, возникающие при формировании покрытий, с целью разработки физико-химических путей их понижения при сохранении высокой адгезии покрытий к подложке.

Объектом исследования являлся полиэфир марки ПН-1, отверждаемый в результате сополимеризации стирола с ненасыщенным полиэфиром по двойным связям.

Формование покрытий осуществляли при 80° на стеклянных подложках. Внутренние напряжения определяли поляризационно-оптическим методом в подложке на границе с пленкой [4].

Адгезия полиэфирных покрытий, определяемая по величине предельных внутренних напряжений, вызывающих самопроизвольное отслаивание пленки от подложки, составляет 45 кГ/см² и обусловлена образованием водородных связей между ОН- и СО-группами ненасыщенного полиэфира и ОН-группами стекла [5].

Величина внутренних напряжений зависит от условий полимеризации и толщины покрытий [6]. Наименьшие внутренние напряжения возникают в покрытиях, отверженных при 20°. Однако неполное насыщение двойных связей в этих условиях формования и влияние относительной влажности воздуха на адгезионную прочность обуславливают нестабильность их свойств.

Изучение природы адгезионных связей и влияние их распределения на границе полимер — подложка на внутренние напряжения, возникающие в процессе отверждения олигомеров, осуществляли путем модификации подложки кремнийорганическими соединениями, которые по характеру влияния на внутренние напряжения и адгезию можно разделить на три класса. Особенность их состоит в том, что они химически взаимодействуют с поверхностью стекла и содержат набор функциональных групп, способных образовывать с олигомером связи различной природы.

Соединения первого класса типа $XC_6H_4Si(OC_2H_5)_3$, где $X = CH_3C$, H , $(C_2H_5)_2N$ не взаимодействуют химически с полимером и уменьшают внутренние напряжения при одновременном понижении адгезии (таблица).

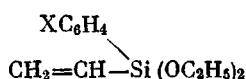
Модификаторы второго класса типа винилтриэтиоксисилана способны химически взаимодействовать с олигомером с раскрытием двойных связей

Влияние кремнийорганических аппретур на внутренние напряжения σ и адгезию A полиэфирных покрытий

Состав аппретуры	$\sigma, \text{кГ/см}^2$	$A, \text{кГ/см}^2$
Неаппретированная	35	45
$CH_3OC_6H_4Si(OC_2H_5)_3$	28	35
$(C_2H_5)_2NC_6H_4Si(OC_2H_5)_3$	20	30
$C_6H_5Si(OC_2H_5)_3$	30	40
$\begin{array}{c} C_6H_5 \\ \\ CH_2=CH-Si(OC_2H_5)_2 \\ \\ C_2H_5 \end{array}$	30	40
$CH_2=CHSi(OC_2H_5)_3$	45	75
$\begin{array}{c} (C_2H_5)_2NC_6H_4 \\ \\ CH_2=CH-Si(OC_2H_5)_2 \\ \\ C_6H_5 \end{array}$	40	70
$\begin{array}{c} C_6H_5 \\ \\ CH_2=CH-Si(OC_2H_5)_2 \\ \\ C_2H_5 \end{array}$	35	60
$\begin{array}{c} CH_3OC_6H_4 \\ \\ CH_2=CH-Si(OC_2H_5)_2 \\ \\ C_2H_5 \end{array}$	30	55
$\overbrace{OC_6H_4C_6H_6}^{OC_6H_4}-Si(OC_2H_5)_2$	20	50

модификатора и полиэфира. Формование полиэфирных покрытий на поверхности подложки, модифицированной винилтриэтиоксисиланом, сопровождается значительным увеличением адгезии при одновременном нарастании внутренних напряжений.

Корреляция между величиной внутренних напряжений и адгезией нарушается при модифицировании поверхности подложки соединениями третьего класса типа



Особенность их состоит в том, что в молекуле модификатора содержатся два типа групп различной природы, значительно отличающихся по прочности взаимодействия с молекулами полимера. Это обеспечивает регулярное чередование на поверхности подложки активных и неактивных центров.

Обнаружено, что при соблюдении этого условия полиэфирные покрытия наряду с высокой адгезией характеризуются более низкими внутренними напряжениями и стабильными механическими свойствами, не зависящими от изменения относительной влажности воздуха.

Из рис. 1 видно, что покрытия, сформованные на поверхности чистого стекла и поверхности стекла, модифицированной соединениями первого класса, взаимодействующими с полимером с образованием физических связей, характеризуются нестабильными внутренними напряжениями, релаксирующими во времени при хранении образцов в комнатных условиях в результате пластифицирующего действия паров влаги, нарушающей адгезионное взаимодействие.

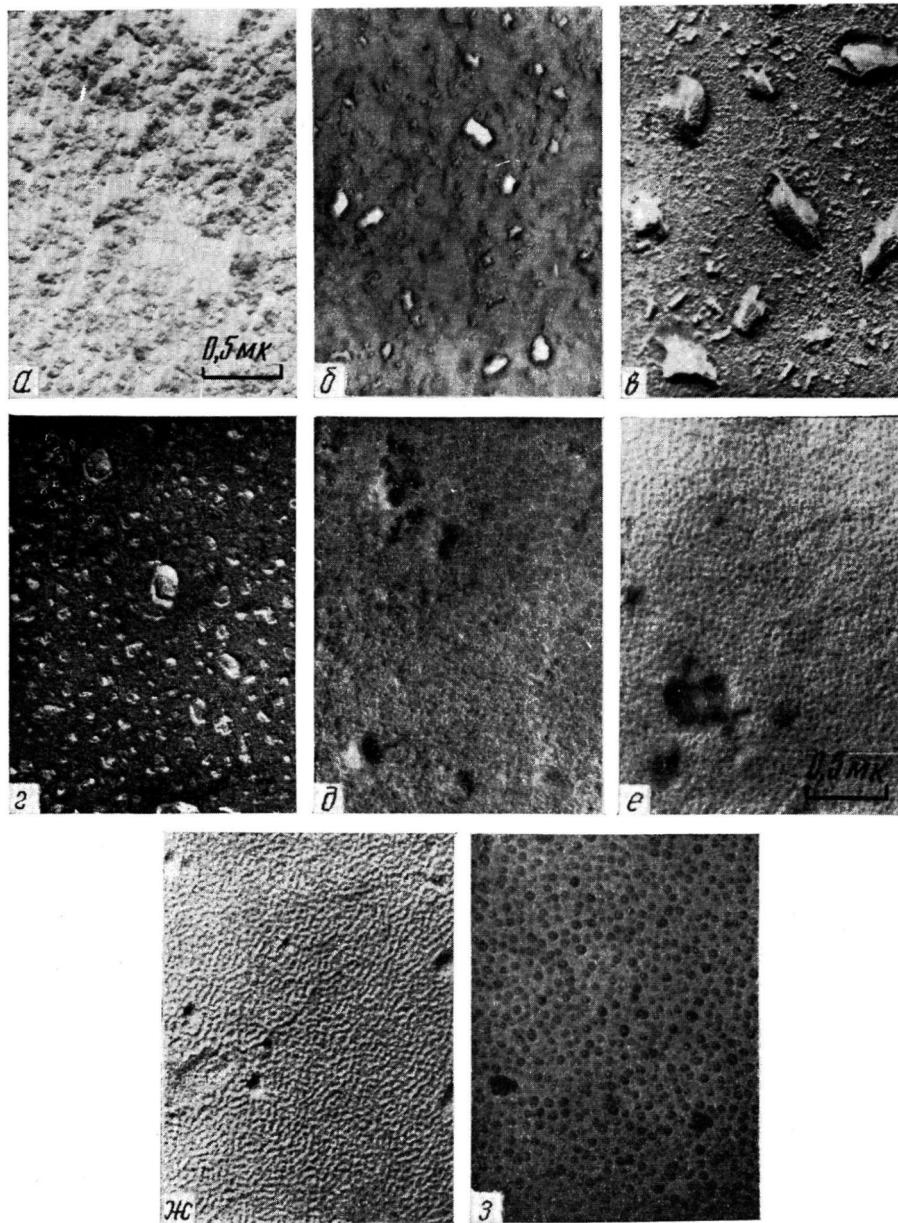
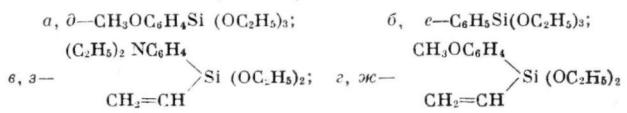


Рис. 2. Структура поверхности стекла (*a* — *e*), модифицированного кремнийорганическими соединениями, и покрытий, сформированных на модифицированных подложках (*d* — *ж*), $\times 20\,000$:



Этот эффект не обнаруживается для покрытий, сформованных на поверхности подложки, модифицированной соединениями второго и третьего классов. Таким образом, пары влаги не оказывают влияния на свойства полиэфирных покрытий при образовании химических связей на границе пленка — подложка в результате сополимеризации винильных групп модификатора с полиэфиром.

Величина адгезии и внутренних напряжений при формовании полиэфирных покрытий на поверхности подложки, модифицированной соединениями третьего класса, зависит от природы заместителей в фенильном

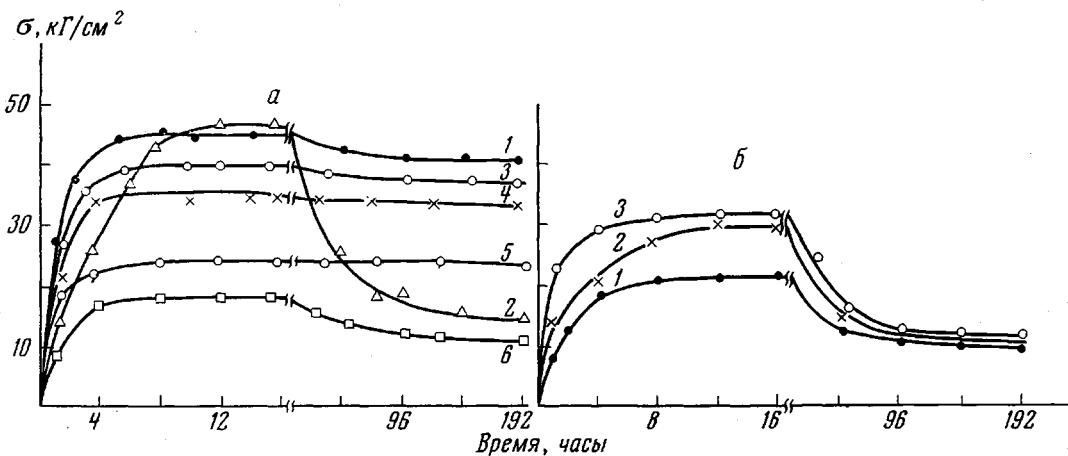
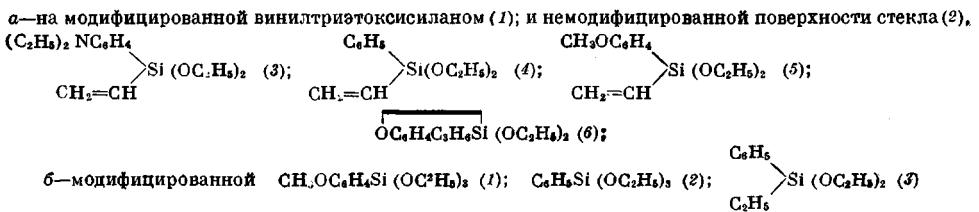


Рис. 1. Кинетика нарастания и релаксации внутренних напряжений при формировании полиэфирных покрытий при 80°:



кольце. С ростом электроотрицательности заместителя в ряду (C₂H₅)₂N, H, CH₃O и увеличением расстояния между активными центрами внутренние напряжения понижаются больше, чем адгезия. Для выяснения причины этого явления была исследована структура поверхности подложки и покрытий в пограничном слое. Электронно-микроскопическое исследование структуры полиэфирных покрытий осуществляли по ранее разработанной методике [3] с применением кислородного травления образцов.

Из рис. 2, *a*—*г* видно, что кремнийорганические соединения не образуют однородного слоя на поверхности стекла, а распределяются в виде глобул диаметром от 100 до 500 Å и их агрегатов. При расстоянии между глобулами, соизмеримом с их диаметром, повышение адгезии не сопровождается значительным изменением внутренних напряжений.

С увеличением расстояния между глобулами в 2—3 раза адгезия понижается значительно меньше, чем внутренние напряжения, оставаясь всегда больше адгезии к поверхности немодифицированного стекла.

В присутствии модификаторов первого класса в пограничных слоях покрытий формируется структура глобуллярного типа (рис. 2, *д*—*ж*). При модификации поверхности соединениями третьего класса морфология надмолекулярной структуры покрытий зависит от природы заместителя в фенильном кольце. Значительное увеличение адгезии при неизменной величине внутренних напряжений по сравнению с покрытиями на немодифицированной подложке наблюдается в присутствии модифи-

торов, способствующих формированию сетчатой структуры из анизодиаметрических структурных элементов.

С увеличением расстояния между активными центрами на поверхности подложки и повышением электроотрицательности заместителя в фенильном кольце, уменьшающей степень полимеризации полимера [7], сетчатая структура превращается в глобулярную, характерную для покрытий, полученных на подложках, модифицированных соединениями первого класса.

Отличие состоит в том, что химическое взаимодействие полимера с подложкой в присутствии модификаторов третьего класса наряду с понижением внутренних напряжений обеспечивает более высокие значения адгезии.

Выводы

1. Изучено влияние природы и распределения адгезионных связей на внутренние напряжения. Показано, что внутренние напряжения зависят от природы связей на границе полимер — подложка и нарастают с увеличением адгезии.

2. Обнаружено, что корреляция между внутренними напряжениями и адгезией нарушается в присутствии модификаторов, обеспечивающих регулярное чередование на поверхности подложки активных и неактивных центров.

3. Бифункциональные соединения, химически взаимодействующие с олигомером и подложкой, резко повышают адгезию покрытий при неизменном значении внутренних напряжений или их понижении. Показано, что причина этого явления обусловлена возникновением сетчатой упорядоченной структуры в полиэфирных покрытиях.

Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
14 VII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. С. И. Соколов, Н. А. Щеголевская, Сб. Поляризационно-оптический метод исследования напряжений, Изд-во ЛГУ, 1966, стр. 110.
2. Л. А. Сухарева, В. А. Воронков, П. И. Зубов, Высокомолек. соед., А11, 407, 1969.
3. П. И. Зубов, М. Р. Киселев, Л. А. Сухарева, Докл. АН СССР, 176, 336, 1967.
4. П. И. Зубов, Л. А. Лепилкина, Вестник АН СССР, 1952, № 3, 49.
5. П. И. Зубов, А. В. Киселев, Л. М. Крылова, В. И. Лыгин, Л. А. Сухарева, Докл. АН СССР, 170, 139, 1966.
6. Л. А. Сухарева, В. А. Воронков, П. И. Зубов, Инженерно-физический ж., 9, 211, 1965.
7. В. И. Алкснис, К. П. Гриневич, И. Э. Якобсон, Механика полимеров, 1967, 787.

УДК 541.64 : 539

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ПОЛИАМИДОИМИДОВ

О. Я. Федотова, Г. С. Колесников, В. Н. Федына

Существенным недостатком полигетероариленов, содержащих в макромолекулах различные гетероциклы, является недостаточная эластичность, высокая вязкость расплава и плохая растворимость, обуславливающие трудности при переработке этих полимеров в изделия.

Одним из путей повышения эластичности и растворимости полигетероариленов является синтез смешанных полимеров, содержащих, наряду