

доказана Бэйли [3]. Для растворов ПОЭ в бензоле установлено (рис. 2) следующее соотношение: $[\eta]_{25^\circ} = 3,53 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,685}$. Это уравнение близко к приведенному в [1] ($K = 3,97 \cdot 10^{-4}$ и $a = 0,686$). Сравнение молекулярных весов, рассчитанных по найденному нами и приведенному в [1] уравнениям, показывает, что только первое дает значения, удовлетворяющие неравенству $\bar{M}_n > \bar{M}_{S_n}$ [7] (\bar{M}_n — средневязкостный, \bar{M}_{S_n} — молекулярный вес, рассчитанный по [6]).

Рассчитан коэффициент Флори для неидеальных растворителей согласно уравнению $\Phi(\epsilon) = 2,86 \cdot 10^{21} \cdot (1 - 2,63 \epsilon + 2,86 \epsilon^2)$ [4]. Параметр ϵ , характеризующий величину объемных эффектов, можно определить из соотношения $1/2 + 3\epsilon/2 = a$, где a — показатель степени в уравнении $[\eta] = KM^a$. Вычислены величины: $\epsilon_{C_6H_6} = 0,126$ и $\Phi(\epsilon)_{C_6H_6} = 2,04 \cdot 10^{21}$. По уравнению $[\eta] = \Phi(\epsilon)(\bar{n}^2)^{1/2}/M$ определена величина $(\bar{n}^2) = 2800 \text{ \AA}$ для образца с $M = 4,1 \cdot 10^6$ (в бензоле).

С использованием экспериментальных данных по седиментации и светорассеянию растворов ПОЭ установлена зависимость между константой седиментации в бензоле и молекулярным весом. На рис. 3 представлены результаты для образцов ПОЭ в диапазоне молекулярных весов $(0,45 - 7,0) \cdot 10^6$; получено уравнение $S = 2,10^{-16} \cdot M^{0,38}$. Для проверки полученного экспериментального значения эта величина была рассчитана из зависимости $3/2 \gamma + a/2 = 1$ [8], где $a = 0,685$. Вычисленное значение $\gamma = 0,438$ достаточно близко к определенному экспериментально.

Поступила в редакцию
28 VI 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. R. A. Miller, C. C. Price, J. Polymer Sci., 34, 161, 1959; C. Rossi, V. Mognasco, J. Polymer Sci., 58, 978, 1962; J. Mi noiga, T. Kasuya, S. Kawamura, A. Nakano, J. Polymer Sci., 5, A-2, 125, 1967; J. Allen, C. Booth, C. G. Hurst, Polymer, 8, 393, 1967.
2. С. П. Черканов, Э. В. Альтергот, М. М. Тарноруккий, Н. Б. Колосова, В. А. Гребенщикова, Авт. свид. 264691, 1969; Бюлл. изобретений, 1970, № 9.
3. F. E. Bailey, R. W. Callard. J. Appl. Polymer Sci., 1, 56, 1959.
4. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
5. С. Я. Френкель, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 6, 435, 1961.
6. L. Mandelkern, P. Flory, J. Chem. Phys., 20, 1392, 1952.
7. С. Р. Рафиков, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, Изд-во АН СССР, 1963.
8. H.-G. Elias, Makromolek. Chem., 122, 264, 1969.

УДК 541.64 : 542.64

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА АДГЕЗИЮ РАЗЛИЧНЫХ ПО СОВМЕСТИМОСТИ ПОЛИМЕРОВ

*Ю. С. Малошук, Т. П. Неугодова, Р. А. Сорокина,
С. С. Волоцкий*

В последние годы были опубликованы результаты исследований, позволивших установить корреляцию между совместимостью и прочностью адгезионных соединений полимеров [1, 2]. Совместимость полимеров характеризовали при этом разностью величин параметров растворимости полимеров. По мере уменьшения этой разности значения адгезионной прочности возрастили.

Представлялось полезным изучить взаимосвязь между параметрами растворимости и адгезионной прочностью приводимых в контакт полимеров при нанесении одного из них на другой из раствора. Это позволило бы, с одной стороны, подтвердить полученные другими исследователями зависимости и, с другой — выявить возможное пластифицирующее влияние растворителя на полимер, служащий субстратом в адгезионном соединении. С целью более широкого рассмотрения данного вопроса при проведении настоящей работы в число объектов исследования были включены различные по своей химической природе полимерные пленки-субстраты (полярные — полиэтилентерефталатные (ПЭТФ), триацетилцеллюлозные (ТАЦ), поликарбонатные (ПК); неполярные — полипропиленовые (ПП)) и адгезивы (полярные — бутадиенакрилонитрильный каучук (СКН-18)), продукт поликонденсации этиленгликоля, диэтilenгликоля и терефталевой кислоты (смола ТФ-37), неполярный — полизобутилен (ПИБ-200).

Экспериментальная часть

Величины параметров растворимости перечисленных полимеров [1, 3] приведены в таблице. Для оценки влияния пластифицирующего действия растворителя на адгезионную прочность получаемого адгезионного соединения для каждой пары полимеров подбирали два растворителя: инертный по отношению к субстрату и обладающий способностью вызывать набухание пленки субстрата. Необходимые растворители были найдены в результате серии экспериментов по изучению кинетики набухания в них полимеров-субстратов. Процессы набухания изучали при 20° в течение 2 час., т. е. в условиях, соответствующих формированию адгезионного соединения.

Влияние растворителя на прочность адгезионной связи между полимерными слоями

Полимер основы* (субстрат)	Полимер промежуточного слоя* (адгезив)	Растворитель	Действие растворителя на пленку основы	Характер расслаивания	P, кГ/см ²
ПК (9,5)	СКН-18 (9,3)	Циклогексанон CCl_4	Растворяет Не действует	Смешанный »	4,25 2,31
ПЭТФ (10,7)	»	Метиленхлорид Бензол	Вызывает набухание Не действует	»	2,54 2,10
ПЭТФ (10,7)	ТФ-37 (10,0— 10,5)	Метиленхлорид Тетрахлорэтан	Вызывает набухание Не действует	Адгезионный »	1,52 0,65
ТАЦ (13,6)	СКН-18 (9,3)	Циклогексанон CCl_4	Растворяет Не действует	»	1,48 1,24
ПК (9,5)	ПИБ-200 (7,8)	Бензол Циклогексан	Растворяет Не действует »	»	0,222 0,21 0,21
ТАЦ (13,6)	»	Трихлорэтилен Бензол CCl_4	Вызывает набухание То же Не действует	»	0,18 0,18 0,18
ПП (7,9)	»	Циклогексан Гептан	Вызывает набухание Не действует	»	0,82 0,47

* В скобках указано значение параметра растворимости δ ($\text{ка} \cdot \text{см}^3$)^{1/2}.

Адгезионные соединения готовили, как описано в [4]. Адгезионную прочность связи оценивали по величине сопротивления расслаиванию на адгезиометре РУМ-65 при скорости раздвижения зажимов 200 мм/мин .

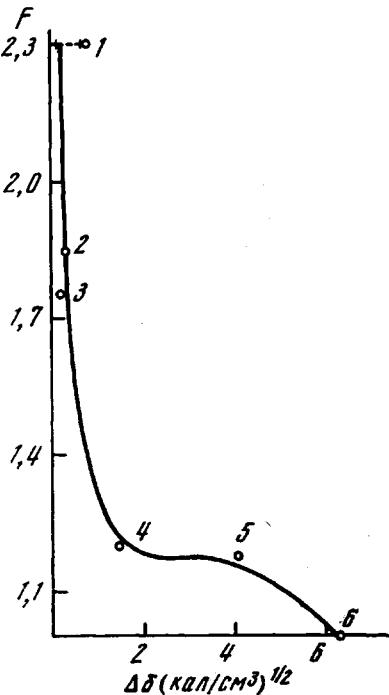
Испытания выполняли при 20°. Характер разрушения соединений контролировали визуально и по виду полученных адгезиограмм. Погрешность эксперимента характеризуется относительной ошибкой опыта, равной 3,9%, и показателем точности, равным 0,63.

Результаты и их обсуждение

Результаты исследования адгезионной прочности полимерных пар, полученных с применением растворителей, оказывающих различное действие на полимер-субстрат, сведены в таблицу, из которой совершенно очевидно различие во влиянии использованных растворителей на адгезионную прочность пар, составленных из разных по совместимости полимеров. Влияние растворителя, вызывающего набухание пленки-субстрата, оказывается здесь тем большим, чем ближе величины параметров растворимости субстрата и адгезива. Различная эффективность влияния растворителя более наглядно демонстрируется рисунком. На нем представлено относительное изменение адгезионной прочности соединений F , вызванное набуханием субстрата в растворителе, использованном для получения адгезионного соединения, от величины разницы параметров растворимости субстрата и адгезива $\Delta\delta(\text{кал}/\text{см}^3)^{1/2}$. Величина F соответствует отношению P_1/P_0 , где P_1 — величина сопротивления расслаиванию адгезионного соединения, полученного с использованием растворителя, действующего на субстрат; P_0 — величина сопротивления расслаиванию соединения, полученного с использованием растворителя, не действующего на субстрат. Как видно из рисунка, положительное влияние растворителя при малой разнице параметров растворимости полимеров адгезива и субстрата наблюдается как для полярных пар полимеров, так и для адгезионных соединений, образованных неполярными полимерами. Как следует из рисунка (точки 1—3), с практически одинаковыми значениями параметров растворимости адгезива и субстрата адгезионная прочность таких соединений при использовании растворителя, в котором полимер субстрата набухает, увеличивается почти в 2 раза. При этом большее увеличение адгезионной прочности наблюдается в случае адгезионных пар, образованных полярными полимерами. При больших различиях параметров растворимости полимеров, т. е. для несовместимых полимеров, растворитель, вызывающий набухание субстрата, практически не способствует повышению адгезионной прочности.

Растворитель, ведущий себя инертно по отношению к полимеру субстрата, для любых по совместимости пар полимеров не вызывает увеличения адгезионной прочности соединений по сравнению с адгезионной прочностью соединений, изготовленных без применения растворителя (прессовым методом), и определенной в предварительно поставленном эксперименте. Полученные экспериментальные данные можно объяснить, исходя из положений диффузионной теории адгезии.

Растворитель, вызывающий набухание пленки субстрата и использованный для приготовления адгезионного соединения из полимеров, имеющих близкие величины параметров растворимости, играет роль истинного пластификатора для полимера субстрата. Как было показано в [5], истинный пластификатор, введенный даже в небольших количествах в полимер, значительно понижает вязкость полимера и тем самым облегчает диффузию



Эффективность влияния растворителя на адгезионную прочность связи между адгезивом и субстратом:

1 — ПЭТФ — ТФ-37; 2 — ПК — СКН-18,
3 — ПП — ПИБ-200; 4 — ПЭТФ — СКН-18; 5 — ТАЦ — СКН-18 и 6 — ТАЦ — ПИБ-200

участков молекул адгезива в субстрат. При этом в результате близкой совместимости полимеров появляется возможность проникновения молекулярных участков на большую глубину, что приводит к значительному увеличению площади молекулярного контакта, а следовательно, к увеличению адгезионной прочности связи между полимерами.

В случае, если полимеры субстрата и адгезива несовместимы, то как при способности растворителя вызывать набухание полимера субстрата, так и при его инертности в отношении полимера субстрата, растворитель служит лишь для создания тесного контакта между поверхностями полимеров.

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

Поступила в редакцию
13 X 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. J. V. Erickson, *J. Appl. Polymer Sci.*, **11**, 2311, 1967.
2. С. М. Ягнятинская, Л. Я. Каплунова, Н. П. Гаретовская, С. С. Вуюцкий, Каучук и резина, 1968, № 11, 25.
3. А. Г. Шварц, Г. М. Ронкин, Производство шин, резинотехнических и асбестотехнических изделий, ЦНИИТЭНефтехим, 1968.
4. Ю. С. Малошук, Е. А. Войновская, Р. А. Сорокина, Н. В. Андреева, С. С. Вуюцкий, Высокомолек. соед., **B12**, 686, 1970.
5. Ю. С. Малошук, В. Я. Киселев, С. С. Вуюцкий, Пласт. массы, 1967, № 12, 68.

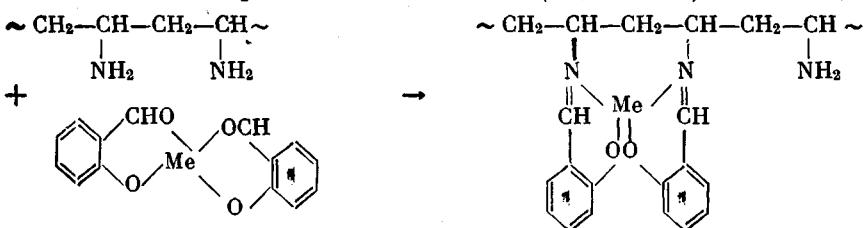
УДК 541 (64 + 128)

СИНТЕЗ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ХЕЛАТНЫХ ПОЛИМЕРОВ

P. H. Kovalevskaya, M. V. Godlevskaya

В [1] описан синтез полимерных хелатов с металлами переменной валентности и получение полисалицилиденвиниламина (ПСВА). Авторы получали ПСВА, практически полностью замещая аминогруппы поливиниламина (ПВА), и затем вводили равномольное количество ионов металлов переменной валентности (Be, Cu, Co, Ni, Zn). Полимеры представляли собой нерастворимые порошки. Следовательно, авторы [1] сначала получали полимерный лиганд, а затем вводили ионы металла.

Поскольку нашей целью было не введение максимального количества хелатных групп, а получение водорастворимых хелатных полимеров, было использовано несколько новых методик. По первому способу к ПВА присоединяли путем реакций в цепях готовые хелаты металлов, салицилалии металлов переменной валентности (Co, Ni, Mn) [2].



Me=Co; Ni; Mn

Реакцию проводили в водном 1%-ном растворе полимера, т. е. гетерогенно (салацилалии металлов не растворяются в воде) при нагревании. Выход водорастворимых хелатных полимеров составлял 80—90%; содержание металла — 1,5—3,5%.