

и адгезивом. Эти данные представлены на рис. 3 (кривые 1, 1'). Благодаря шлифованию скорость отслаивания резко увеличилась (кривая 2, рис. 3), что подтверждает уменьшение скорости адгезионного процесса на границе с металлом. Прочность образцов при этом значительно повысилась, причем разрушение даже при очень малых толщинах пленки адгезива происходило по эластомерной части образца (кривая 2'). Примечательно, что перегиб кривой для зависимости скорости отслаивания от толщины пленки адгезива в случае шлифованной поверхности происходит при значительно больших значениях толщины. Это также противоречит предположению о возможности непосредственного контакта субстратов при снижении толщины адгезива, так как при малых размерах выступов заполнение микродефектов должно было бы происходить при меньших значениях толщин.

Ухудшение адгезии к одному из субстратов, разумеется, не должно рассматриваться как универсальный способ повышения прочности kleевых соединений, так как уменьшение скорости адгезионного процесса должно быть, вероятно, в пределах, при которых за время формирования адгезионного взаимодействия образуется достаточное количество связей между адгезивом и субстратом.

Таким образом, можно считать доказанным наличие взаимного влияния субстратов на их взаимодействие с адгезивом в kleевом соединении. Обнаруженное явление обусловлено соотношением скоростей адгезионных процессов, носит характер закона и поэтому ставит под сомнение достаточность, а в ряде случаев и весомость рассматриваемых теориями адгезии условий для достижения прочного kleевого соединения. Правило баланса скоростей взаимодействия на обеих границах позволяет сделать вывод о предпочтительности систем из двух и более kleев для субстратов, резко отличающихся по своей природе.

Научно-исследовательский
институт резиновой промышленности

Поступила в редакцию
2 VI 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. А. М. Медведева, Б. В. Дерягин, С. К. Жеребков, Коллоидн. ж., 19, 412, 1957.
2. Б. В. Дерягин, С. К. Жеребков, А. М. Медведева, Коллоидн. ж., 21, 558, 1959.
3. А. М. Медведева, Б. В. Дерягин, С. К. Жеребков, Коллоидн. ж., 30, 82, 1968.
4. G. Klement, Kautschuk und Gummi, 1967, № 8, 465.
5. Л. В. Драчева, Л. В. Гинзбург, Ю. С. Зуев, А. М. Медведева, Физ.-хим. механика материалов, 6, 82, 1970.
6. В. Е. Гуль, Л. Л. Кудряшева, Сб. Адгезия полимеров, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 134.

УДК 541.64 : 539.2:543.422.27

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СИСТЕМ ПОЛИМЕР — ПОЛИМЕР МЕТОДОМ ПАРАМАГНИТНОГО ЗОНДА

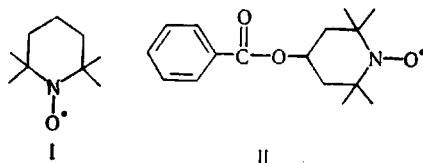
Т. А. Александрова, А. М. Вассерман, А. Л. Коварский,
А. А. Тагер

Несмотря на широкое использование в практике различных полимерных композиций и большое число работ по изучению их свойств [1], часто трудно установить, в какой степени они однородны. С этой точки зрения представляет интерес исследование микронеоднородности смесей полимер — полимер методом парамагнитного зонда [2].

Для исследования были выбраны системы нитрат целлюлозы — поливинилацетат (НЦ — ПВА) и полиэтилен — полизобутилен (ПЭ — ПИБ). Система НЦ — ПВА по данным термодинамических исследований устойчива при всех соотношениях компонентов [3]; система ПЭ — ПИБ, согласно теоретическим расчетам Флори [4], экспериментальным данным по электронной микроскопии [5] и рентгенографии [6], является несовместимой.

Образцы полимеров и их смесей готовили в виде пленок толщиной 0,1—0,5 мм. Пленки НЦ, ПВА и их смесей с разными соотношениями получали из 5%-ных растворов в ацетоне с последующим тщательным удалением растворителя. Для удаления следов ацетона пленки высушивали в вакууме при остаточном давлении 10^{-2} тор в течение 1—10 дней при 50°. Смешение ПЭ с ПИБ проводили на вальцах в течение 10 мин. при 90°, а затем ПЭ, ПИБ и их смеси прессовали при 150° и давлении 125 ат в течение 10 мин. и охлаждали со скоростью 2 град/мин.

В качестве парамагнитных зондов использовали для исследования системы НЦ — ПВА радикал I, а системы ПЭ — ПИБ — радикал II.



Радикал I вводили в образцы из паров, а радикал II — из раствора в эфире с последующим тщательным удалением растворителя. Для равномерного распределения радикала образцы дополнительно прогревали 10—12 час. при 50°.

Спектры ЭПР регистрировали на спектрометрах VARIANE-4 и BRUKER-BER-418. Время корреляции вращательной диффузии радикалов τ_c рассчитывали по формулам, приведенным в [2]. Концентрация радикалов в образцах не превышала 10^{17} спин/см³.

На рис. 1, 2 приведены спектры ЭПР радикалов-зондов в полимерах и их смесях. Смеси НЦ — ПВА при комнатной температуре находятся в стеклообразном состоянии, а ПЭ — ПИБ — выше температуры стеклования, поэтому спектры радикала в системе ПЭ — ПИБ записывали при комнатной, а в системе НЦ — ПВА при более высокой температуре (100°). При этих условиях рассчитанные из спектров времена корреляции радикала в индивидуальных полимерах отличаются примерно на порядок и равны $1,3 \cdot 10^{-9}$ и $9,6 \cdot 10^{-9}$ сек. для ПВА и НЦ и $3,4 \cdot 10^{-8}$ и $5,0 \cdot 10^{-8}$ сек. для ПЭ и ПИБ соответственно. Спектры радикалов-зондов в смесях НЦ — ПВА (рис. 1, б, в) и ПЭ — ПИБ (рис. 2, б, в) различны: спектрам зондов в смесях НЦ — ПВА соответствует одно время корреляции, а спектры в смесях ПЭ — ПИБ — сложные и являются суперпозициями спектров с разными τ_c . Суперпозиция спектров наблюдается в том случае, когда радикал-зонд распределен в микронеоднородной системе [2]. Естественно предположить, что спектры радикалов в смесях ПЭ — ПИБ являются суммой спектров радикала в ПЭ и ПИБ.

Для проверки этого предположения к каждому экспериментальному спектру подбирали теоретический, полученный в результате сложения спектров радикала в ПЭ и ПИБ. Сложение спектров проводили на ЭВМ. Проведенный анализ показал, что спектры радикала в смесях ПЭ — ПИБ являются суммой спектров зонда в ПЭ и ПИБ, причем, в зависимости от состава смеси изменяется относительная интенсивность спектров, соответствующих радикалам в каждой из фаз. Это означает, что смеси содержат участки ПЭ и ПИБ, свойства которых (локальная микровязкость) такие же, как у индивидуальных полимеров. На рис. 3 приведена зависимость относительного количества радикалов в фазе ПИБ $\alpha_{\text{ПИБ}}$ от содержания ПИБ в смеси. Значения $\alpha_{\text{ПИБ}}$ рассчитывали из спектров после их разделения; величина

$$\alpha_{\text{ПИБ}} = c_2 \omega_2 / (c_1 \omega_1 + c_2 \omega_2), \quad (1)$$

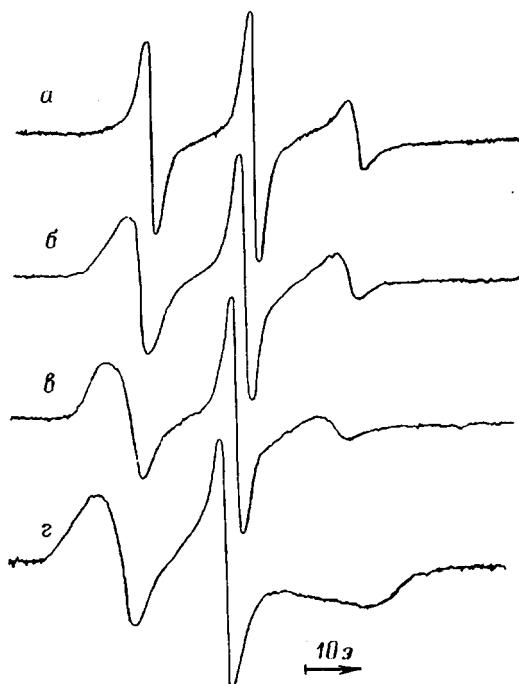


Рис. 1. Спектры ЭПР радикала I в ПВА (а), НЦ (г) и смесях НЦ : ПВА = 0,3 : 0,7 (б); 0,4 : 0,6 (в) при 100°

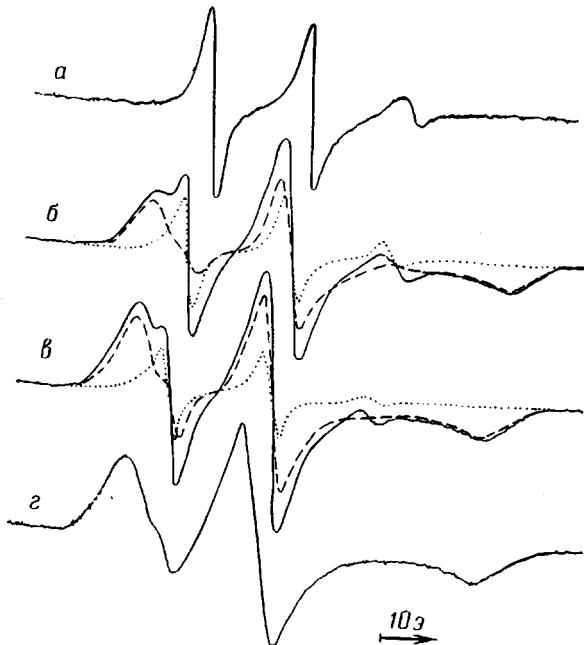


Рис. 2. Спектры ЭПР радикала II в ПЭ (а), ПИБ (г) и смесях ПЭ : ПИБ = 0,75 : 0,25 (б) и 0,5 : 0,5 (в) при 20°. Спектры б и в являются суперпозициями спектров радикала в ПЭ (точки) и ПИБ (пунктир)

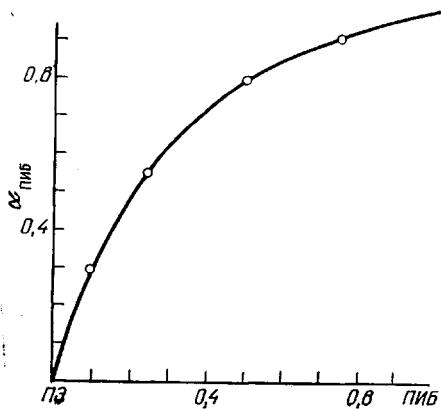


Рис. 3. Зависимость относительного количества радикалов в фазе ПИБ от состава смеси (вес. доли)

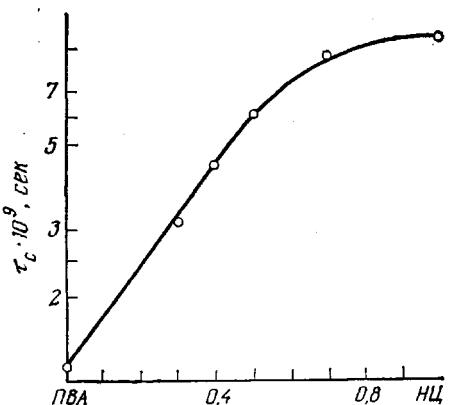


Рис. 4. Зависимость времени корреляции τ_c от состава смеси НЦ — ПВА (вес. доли)

где ω_1 , ω_2 — весовые доли ПЭ и ПИБ в смеси, c_1 , c_2 — концентрации радикалов в каждой из фаз. Преобразуя (1), получим

$$\alpha_{\text{ПИБ}} = \omega_2 / (\omega_1/K + \omega_2), \quad (2)$$

где $K = c_2/c_1$ — коэффициент распределения радикала между фазами ПЭ и ПИБ. Экспериментальные точки хорошо ложатся на кривую, построенную по уравнению (2) при $K = 4$. Это означает, что растворимость радикала в ПИБ в 4 раза больше, чем в ПЭ. Постоянное значение K при всех соотношениях ПЭ : ПИБ доказывает, что обе фазы обладают свойствами индивидуальных полимеров во всей области составов.

Спектры радикалов в смесях НЦ — ПВА (рис. 1, б, в) не удается представить в виде суммы спектров радикала в исходных полимерах. Рассчитанные из этих спектров времена корреляции монотонно возрастают (т. е. молекулярная подвижность в системе падает) с увеличением содержания более жесткого НЦ (рис. 4). Это позволяет сделать вывод, что смеси НЦ — ПВА микрооднородны во всей области составов.

Институт химической физики АН СССР
Уральский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
5 VI 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Кулевцев, Сб. Многокомпонентные полимерные системы, «Химия», 1974.
2. А. Л. Бучаченко, А. Л. Коварский, А. М. Вассерман, Сб. Успехи химии и физики полимеров, «Химия», 1973.
3. А. А. Тагер, Высокомолек. соед., A14, 2690, 1972.
4. P. J. Flory, B. E. Eichinger, R. A. Orwoll, Macromolecules, 1, 287, 1968.
5. Г. Л. Слонимский, И. Н. Мусаелян, В. В. Казанцева, Высокомолек. соед., 6, 219, 823, 1964.
6. Е. Е. Рылов, В. Л. Карпов, В. А. Каргин, Ж. физ. химии, 27, 579, 1953.