

УДК 541.64:539.2

**МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРА С ЦЕЛЬЮ ИЗМЕНЕНИЯ
ЕГО АДГЕЗИОННОЙ СПОСОБНОСТИ**

***Каган Д.Ф., Прокопенко В.В., Малинский Ю.М.,
Бакеев Н.Ф.***

Исследовано повышение адгезионной способности полимера путем введения в него небольшого количества блок-сополимера, один блок которого является поверхностно-активным по отношению к модифицируемому полимеру, а другой — совместим с ним.

Одним из методов модификации полимера с целью улучшения его адгезионной способности является введение в него специальных добавок. Давно установлено, что введение в полимер примесей ПАВ может оказывать влияние на изменение смачиваемости, адгезионной способности и трения (без заметного изменения свойств полимера в объеме) [1—7]. В последнее время большой интерес проявляется к полимерным аналогам ПАВ — блок-сополимерам [8—10]. Эта аналогия обусловлена структурой макромолекулы блок-сополимера, состоящей из блоков, обладающих различными поверхностными энергиями. Поверхностный слой пленки, полученной из смеси гомополимера с ПАВ, будет обогащен поверхностно-активной добавкой, а в предельном случае полностью состоять из нее. Так, в работе [8] показано, что поверхность гомополимера бисфенол-А карбоната, содержащего 0,1 вес.% блок-сополимера диметилсилоксана с бисфенол-А карбонатом, обогащена силиконсодержащим компонентом. Подобный результат получен и при исследовании смесей найлона-6 с блок-сополимером капролактама с диметилсилоксаном [10].

Основываясь на этих представлениях, для формирования прочного многослойного соединения можно пойти по пути физико-химической модификации полимера путем создания в нем поверхностного слоя, способного к сильному адгезионному взаимодействию с требуемой подложкой. Показано [11], например, что «межполимер» натурального и бутадиен-стирольного каучуков, помещенный на границу раздела из указанных каучуков, приводит к увеличению динамической прочности связи между ними.

Задачей данной работы явилось изучение возможности изменения адгезионной способности полимера путем введения в него небольшого количества блок-сополимера, один блок которого является поверхностно-активным по отношению к модифицируемому полимеру, а другой — совместим с ним.

Исследовали полибутидановый каучук (СКД), блочный атактический полистирол (ПС) и блок-сополимеры типа стирол — бутадиен — стирол (СБС) и типа стирол — бутадиен (СБ). Характеристики используемых полимеров приведены в таблице.

Пленки СКД получали из 8%-ного раствора в бензоле, содержащего 1 вес.% перекиси дикумила (для модификации СКД добавляли рассчитанные количества слабоконцентрированных растворов блок-сополимеров в бензоле), на перкалевой подложке поденным испарением в течение 24 час. Затем их досушивали в вакууме при

комнатной температуре в течение 2 час. Высушенные таким образом пленки вулканизовали при 143° и давлении 200 кГ/см^2 в течение 20 мин.

Пластины ПС получали прессованием гранул ПС при 200° и давлении 50 кГ/см^2 в течение 20 мин. В случае модификации ПС пластины ПС получали медленным испарением на целлофановой подложке смеси 10% раствора ПС в бензole и определенных количеств растворов блок-сополимеров в бензоле. В некоторых случаях смесь растворов замораживали в колбе при помощи жидкого азота и лиофильно сушили в течение 6 час. Из высушенного полимера прессовали пластины толщиной 1,5 мм в описанных условиях.

Для всех полученных образцов оценивали их свободную поверхностную энергию γ по методу Эльтона [12], используя данные измерения углов смачивания поверхности исследуемых полимеров водой и глицерином [13].

Характеристика используемых полимеров

Образец, №	Полимер	ММ	Содержание стирола, %	ММ блока стирола	ММ блока бутадиена
1	ПС	290 000	100	290 000	-
2	СКД	200 000	-	-	200 000
3	СБС	80 000	28	12 000	56 000
	марки ДСТ-30				
4	СБС	95 000	40	19 000	57 000
5	СБС	220 000	30	33 000	154 000
6	СБ	80 000	15	12 000	68 000

Адгезионные соединения готовили методом прессования. При выборе условий прессования меняли температуру контакта от 70 до 115° и время контакта от 20 мин. до 3,5 час. Значение адгезионной прочности соединения с увеличением времени контакта и температуры контакта растет, стремясь к постоянной величине. В результате были выбраны следующие оптимальные условия прессования: температура 115° , давление 20 кГ/см^2 , время 3,5 часа. Из полученных дублированных пластин вырубали образцы размером $10 \times 40 \text{ мм}$ ножом, предварительно нагретым до 100° во избежание растрескивания ПС. Адгезионную прочность соединения в полученных образцах определяли по усилию отслаивания $\sigma_{отсл}$ пленки СКД (укрепленной перкалем для снижения ее деформации) от пластины ПС. Испытания проводили на адгезиометре по методике, описанной в работе [14].

Результаты оценки свободной поверхностной энергии модифицируемых полимеров, представленные на рис. 1, показывают, что введение ДСТ-30 уже в незначительных количествах (для СКД – 0,1 вес.%, а для ПС – 0,0005 вес.%) приводит к довольно резкому падению значения γ вулканизованного СКД до 35,5 дин/см, а для ПС – до 37,5 дин/см, соответственно равных значениям γ вулканизированного и невулканизированного блок-сополимера ДСТ-30.

Макромолекулы ДСТ-30 в силу своей несовместимости с гомополимером во время формирования пленки мигрируют к поверхности раздела полимер – воздух и полимер – подложка. Ниже представлена схема адсорбции макромолекул блок-сополимера на поверхности пленки гомополимера (I) и диффузии сегментов блок-сополимера при прессовании пленки с субстратом (II).

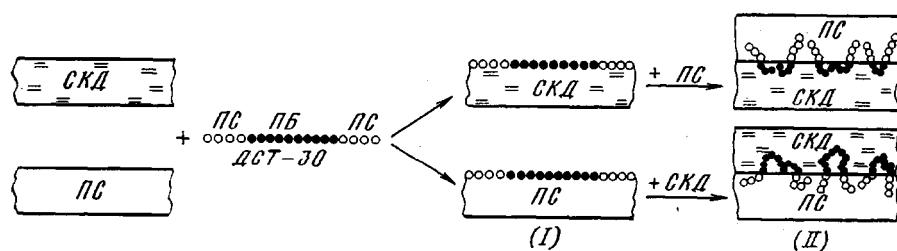


Схема A

Следует особо подчеркнуть, что величина γ модифицируемого полимера падает до значения, равного значению γ вводимого ДСТ-30, и затем практически не меняется. По-видимому, структура монослоя совпадает с доменной структурой в блоке ДСТ-30, т. е. на поверхности находятся как блоки ПС, так и полибутадиеновые блоки.

Довольно низкие концентрации ДСТ-30 уже достаточны в условиях эксперимента для формирования поверхностного слоя блок-сополимера, близкого к мономолекулярному, и величина γ перестает изменяться с дальнейшим увеличением концентрации ДСТ-30.

Возможно, что пара ПС и ДСТ-30 более несовместима, чем пара СКД и ДСТ-30 — вследствие этого «монослой» макромолекул блок-сополимера на поверхности раздела (пленка — воздух или пленка — субстрат) образу-

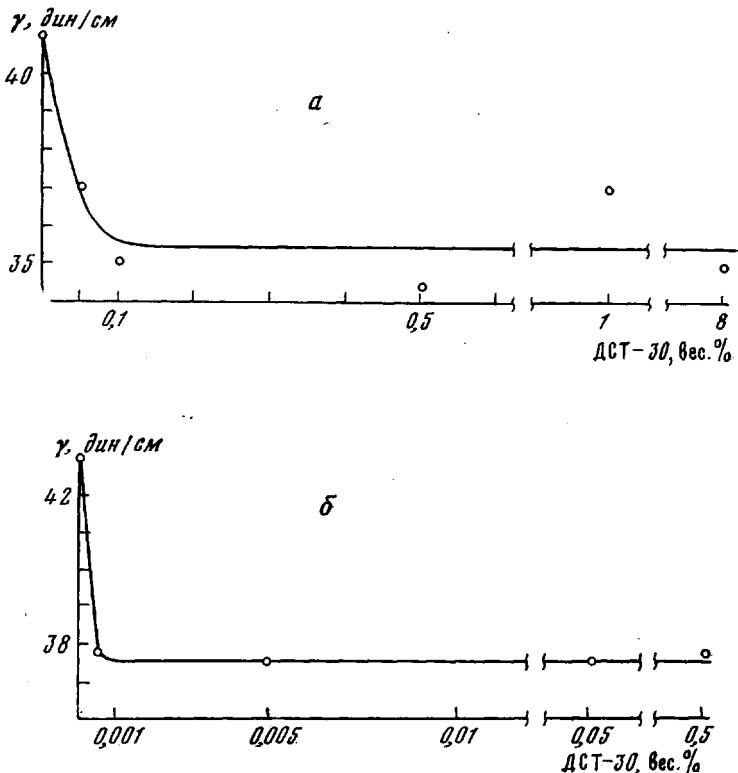


Рис. 1. Зависимость свободной поверхностной энергии вулканизированного СКД (а) и ПС (б) от содержания вводимого в них ДСТ-30, вес. %

ется при введении его в ПС при значительно более низкой концентрации (0,0005 %), чем при введении в СКД (0,1 %) (рис. 1).

Нами было исследовано влияние на адгезионную прочность соединения ПС — СКД вышеописанной модификации одного из полимеров.

Зависимость прочности получаемых соединений от содержания ДСТ-30 в одном из дублируемых полимеров представлена на рис. 2 (кривые 1, 2). Прочность соединений ПС — СКД резко возрастает с увеличением концентрации вводимого блок-сополимера ДСТ-30 (как в СКД, так и в ПС) до 1—2 вес. % и далее с увеличением его содержания меняется незначительно.

Следует заметить, что если величина γ модифицируемых полимеров перестает зависеть от концентрации ДСТ-30 при довольно низких ее значениях (для СКД — 0,1 вес. %, а для ПС — 0,0005 вес. %), то адгезионная прочность соединений ПС — СКД (при модификации любого из полимеров)

продолжает увеличиваться и с дальнейшим ростом содержания сополимера.

Вероятно, при формировании адгезионного соединения, например, ПС с СКД, модифицированным блок-сополимером ДСТ-30, сегменты блоков ПС, находящихся на поверхности СКД, диффундируют в пластины ПС и перепутываются с его макроцепями, стремясь совместиться с себе подобными, в то время как полибутиадиеновые блоки прочно удерживаются пленкой каучука (схема А, II).

Аналогично, при дублировании СКД с модифицированным ПС, сегменты бутадиеновых блоков сополимера, петлеобразно деформируясь, углубляются в объем пленки СКД. Эта диффузия приводит к перестройке доменной структуры монослоя в структуру типа «частокол», (схема А, II). Прочность полученного соединения определяется, по-видимому, количеством химических связей, которые приходится разрушать при отслаивании каучука от ПС. При увеличении концентрации сополимера выше значения, достаточного для образования поверхностного монослоя макромолекул блок-сополимера, число проходных через границу раздела дублируемых полимеров цепей продолжает расти, что, соответственно, приводит к дальнейшему росту адгезионной прочности. По-видимому, при концентрации сополимера 4 вес. % в образовании связей участвует максимальное (в условиях эксперимента) количество макромолекул блок-сополимера, и дальнейшее увеличение концентрации сополимера практически не увеличивает их числа.

При введении сополимера ДСТ-30 в раствор ПС с последующим замораживанием раствора и лиофильной отгонкой растворителя поверхности прессованных пластин из высущенного ПС оказываются модифицированными (по данным оценки γ), однако прочность адгезионных соединений при их дублировании с пленками СКД весьма низкая и не отличается от исходной прочности при соединении немодифицированных полимеров. Это можно объяснить замедленной миграцией макромолекул блок-сополимера к поверхности пластины ПС, находящегося в стеклообразном состоянии; количество макромолекул ДСТ-30, оказавшихся на поверхности пластины, недостаточно для повышения адгезионной прочности соединения ПС с СКД.

Для оценки структуры поверхностей разрушения использовали растровый электронный микроскоп JSM-2. При отслаивании пленки СКД от пластины ПС (оба полимера не модифицированы, адгезионная прочность незначительна и составляет 50 Г/см) обе поверхности разрушения довольно однородны, без видимых следов локальных деформаций. На рис. 3 приведены микрофотоснимки поверхностей разрушения соединения СКД – ПС, модифицированный 4 вес. % ДСТ-30. В этом случае при формировании соединения в контакт вступали поверхность СКД и поверхность ПС, обогащенная макромолекулами ДСТ-30. Адгезионное соединение образовалось в результате протекания процесса взаимодиффузии сегментов макромолекул и блоков полибутиадиена через границу раздела при температуре, превышающей на $\approx 210^\circ$ температуру стеклования СКД. При отслаивании пленки СКД от пластины модифицированного ПС на обеих поверхностях видны следы значительных локальных деформаций, отслоения и

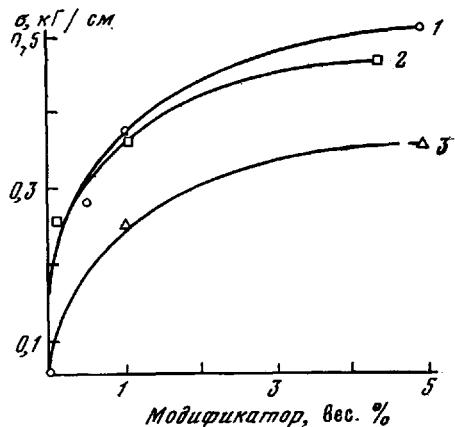


Рис. 2. Зависимость адгезионной прочности соединений ПС-СКД от содержания ДСТ-30 в СКД (1) и в ПС (2) и блок-сополимера СБ в СКД (3)

вырывы с поверхности. На рис. 3, б отчетливо видны тяжи. Адгезионная прочность в этом случае значительно увеличилась и составляла 470 Г/см.

Адгезионная прочность соединений СКД, модифицированного 5 вес.% ДСТ-30, с ПС также высока и составляет 510 Г/см, а по структуре их поверхности разрушения не отличаются от исходных, когда оба полимера не модифицированы макромолекулами блок-сополимера. Связь осуществляется в результате взаимодействия сегментов макромолекул и блоков ПС при температуре, превышающей температуру стеклования ПС на $\approx 20^\circ$. При отслоении пленки СКД разрушение идет по образованному переходному слою, образованному продиффундировавшими сегментами

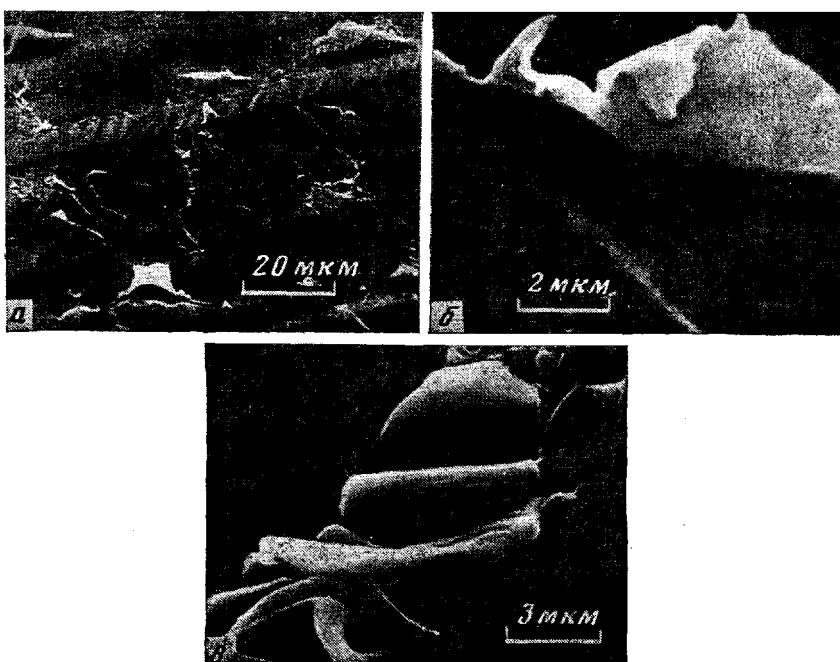


Рис. 3. Электронные микрофотоснимки поверхностей разрушения соединения ПС-СКД при модификации ПС введением 4 вес.% ДСТ-30: а, б – поверхность ПС; в – поверхность СКД

блоков ПС, при 22° , т. е. значительно ниже температуры стеклования ПС. Поэтому имеет место разрушение цепей ПС, не сопровождающееся заметными деформациями. В результате наблюдаемые картины поверхностей разрыва характерны для хрупкого разрушения.

Подтверждением высказанного предположения может служить еще один экспериментальный факт. При испытании адгезионной прочности соединений СКД – ПС одновременно оценивали способность прорастающей при расслаивании трещины к самозалечиванию во время «отдыха» (в течение 15 мин., при 22°) по методике, описанной в работе [14]. Степень самозалечивания трещины за время «отдыха» отражает способность данного полимерного материала к релаксации напряжений и характеризуется величиной коэффициента «отдыха» β . Оказалось, что при расслаивании образцов ПС – СКД, модифицированных ДСТ-30, величина β значительно ниже, чем при расслаивании образцов СКД – ПС, модифицированных ДСТ-30 (рис. 4). Это можно объяснить тем, что в первом случае трещина прорастает по фазе ПС, а во втором – по фазе полибутадиена, когда релаксационные процессы в условиях эксперимента протекают в большей степени.

Введение в СКД в качестве модифицирующей добавки блок-сополимера типа СБС (образец № 5, таблица) до концентрации сополимера, равной 5 вес. %, практически не привело к изменению адгезионной прочности соединений СКД – ПС. Возможно, что миграция этого блок-сополимера к поверхности раздела замедлена из-за его более высокой, чем у ДСТ-30, молекулярной массы.

Кривая концентрационной зависимости адгезионной прочности соединений ПС с СКД, модифицированным блок-сополимером СБ (образец № 6, таблица), существенно не отличается по своему виду, но лежит ниже подобной кривой для соединений ПС с СКД, модифицированным блок-сополимером ДСТ-30 (рис. 2, кривая 3). Это можно объяснить тем, что при той же весовой концентрации сополимера СБ в каучуке на единицу поверхности модифицированного СКД приходится меньшее число проходных полистирольных цепей, так как в этом случае содержание ПС в сополимере почти вдвое ниже (15% по сравнению с 28%).

Таким образом, показано, что поверхности полученных из раствора пленок ПС и СКД, содержащих незначительные количества несовместимого с ними блок-сополимера ДСТ-30, обогащены макромолекулами блок-сополимера. При дублировании термодинамически несовместимых полимеров ПС и СКД введение в один из них блок-сополимера стирола с бутадиеном типа СБ или СБС приводит к значительному повышению адгезионной прочности соединений ПС – СКД. Улучшение адгезионной способности происходит при небольшом содержании блок-сополимера, практически не изменяющем физико-механические свойства гомополимера. Кроме того, адгезионная способность поверхности полимера, модифицированного таким образом, может сохраняться сколь угодно долго, что гарантирует длительные сроки хранения полимерного материала без ухудшения его желаемых поверхностных свойств. Поэтому модификация поверхностных свойств полимеров введением в них соответствующих поверхностно-активных блок-сополимеров может иметь практическое значение для увеличения адгезионной связи на границе раздела фаз термодинамически несовместимых полимеров при получении многослойных полимерных материалов, смесей полимеров или для направленного изменения коэффициента трения полимеров.

Научно-производственное
объединение «Пластик»

Поступила в редакцию
3 XI 1978

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

ЛИТЕРАТУРА

1. A. J. Allan, J. Colloid Sci., 14, 206, 1959.
2. N. L. Jarvis, R. B. Fox, W. A. Zisman, Advances Chem. Ser., 43, 317, 1964.
3. T. C. Kendrick, B. M. Kingston, N. C. Lloyd, M. J. Owen, J. Colloid Interface Sci., 24, 135, 1967.
4. A. Schwarz, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 12, 1195, 1974.
5. R. W. Phillips, R. H. Dettre, J. Colloid Interface Sci., 56, 251, 1976.
6. Р. А. Веселовский, Т. Э. Липатова, Ю. С. Липатов, Докл. АН СССР, 233, 1146, 1977.
7. M. K. Bennett, Polymer Engng Sci., 17, 450, 1977.
8. D. G. Le Grand, G. L. Gaines, Polymer Preprint, 11, 442, 1970.

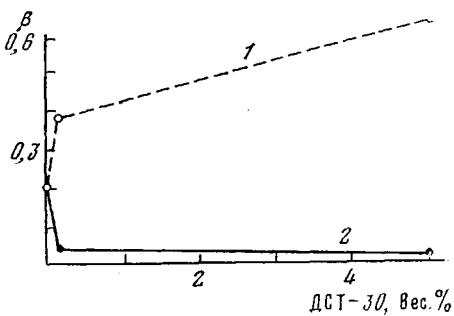


Рис. 4. Зависимость коэффициента «отдыха» β для соединений СКД – модифицированный ПС (1) и модифицированный СКД–ПС (2) от содержания вводимого ДСТ-30

9. M. J. Owen, T. C. Kendrick, Macromolecules, 3, 458, 1970.
 10. M. J. Owen, J. Thompson, Brit. Polymer J., 4, 297, 1972.
 11. Б. А. Догадкин, В. Н. Кулезинев, З. Н. Тарасова, Коллоидн. ж., 20, 43, 1958.
 12. G. A. H. Elton, J. Chem. Phys., 19, 1066, 1951.
 13. А. Е. Файнерман, В. кн. Новые методы исследования полимеров, «Наукова думка», 1975, стр. 17.
 14. Ю. М. Малинский, В. В. Прокопенко, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 189, 589, 1969.
-

**A POLYMER MODIFICATION FOR THE CHANGE
OF ITS ADHESION ABILITY**

Kagan D. F., Prokopenko V. V., Malinskii Yu. M., Bakeev N. F.

S u m m a r y

The rise of polymer adhesion ability has been studied using penetrating into the polymer a small quantity of a block copolymer which one block is surface-active relative to the modified polymer and another one is compatible with it.
