

13. Хозин В. Г., Феррахов А. Г. Рукопись деп. в ВИНИТИ. М., Деп. № 822-77.
14. Манделькерн Л. Кристаллизация полимеров. М.-Л.: Химия, 1966. 336 с.
15. Джейл Ф. Полимерные монокристаллы. Л.: Химия, 1968, с. 478.
16. Frenkel S. J. Pure Appl. Chem., 1974, v. 38, № 412, p. 117.
17. Чалых А. Е., Ненахов С. А., Салманов В. А., Михайлова С. С., Толстая С. Н., Ходан А. Н. Высокомолек соед. А, 1977, т. 19, № 17, с. 1488.
18. Штаркман Б. П. Пластификация поливинилхлорида. М.: Химия, 1975. 248 с.
19. Смирнов Ю. Н., Пономарева Т. И., Иржак В. И., Розенберг Б. А. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 2, с. 128.
20. Bohn L. Kunststoffe, 1963, v. 53, № 11, p. 826.
21. Штейнберг В. Г., Волков В. П., Заспинок Г. С., Карцовник В. И., Мелентьевса А. Г., Найдовский Е. С., Pannoport Л. Я., Розенберг Б. А. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 10, с. 2298.
22. Van-Krevelen D. B. Свойства и химическое строение полимеров / Пер. с англ. М.: Химия, 1976. с. 416.
23. Богданова Л. М., Иржак В. И., Розенберг Б. А. В кн.: Тез. докл. V Республики. симп. Киев: Наукова думка, 1982.

Отделение Института
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
30.VI.1982

УДК 539.2:541.64

ИССЛЕДОВАНИЕ АДГЕЗИИ И МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ НАПОЛНЕННОГО ЛИНЕЙНОГО ПОЛИУРЕТАНА

Фабуляк Ф. Г., Липатов Ю. С., Горичко В. В.

Рядом проведенных ранее исследований было установлено, что введение наполнителя в полимерную матрицу вызывает изменение молекулярной подвижности, заключающееся в смещении высокотемпературного процесса, связанного с дипольно-сегментальной релаксацией, в сторону более высоких температур и в смещении низкотемпературного, дипольно-группового процесса в сторону более низких температур [1]. Молекулярная интерпретация обнаруженных явлений основана на представлениях об адсорбционном ограничении подвижности полимерных цепей вблизи границы раздела с твердым телом и вследствие этого в ухудшении условий упаковки макромолекул, в результате которого увеличивается подвижность кинетических единиц полимерных цепей дипольно-группового процесса релаксации. Этот механизм в дальнейшем был детально изучен и подтвержден для многих линейных и сшитых полимеров. В работе [2] было установлено, что если в качестве наполнителя взять аэросили, содержащие на своей поверхности химически связанные алифатические спирты, в количестве 20 вес.%, то с увеличением длины привитой цепи характер упомянутых эффектов изменяется. С увеличением длины цепи смещение высокотемпературного релаксационного процесса в сторону более высоких температур уменьшается по сравнению с наблюдаемым для наполнителя, не содержащего на своей поверхности органических молекул, вследствие пластифицирующего действия привитых молекул в граничном слое полимера. Одновременно низкотемпературный процесс релаксации меньше смещается в сторону низких температур. Наблюденные эффекты объясняли реализацией более равновесного состояния полимера в граничном слое.

Рассмотренные изменения релаксационного поведения полимерной матрицы в присутствии модифицированной поверхности наполнителя могут иметь важное значение в случаях, когда наполнитель вводят в полимерную матрицу с целью увеличения адгезии этой матрицы к твердой поверхности. Было показано [3], что путем введения дисперсного наполнителя в полимерную композицию — адгезив оказывается возможным существенное увеличение прочности адгезионного соединения матрицы с подложкой при определенном содержании наполнителя. При этом было обнаружено, что эффект повышения адгезионной прочности проявляется более заметно для

наполнителя, с поверхностью которого химически связаны достаточно длинные органические молекулы, проявляющие собственную подвижность. Так, при использовании в качестве наполнителя исследуемого полиуретана аэросила, модифицированного бутиловым спиртом или диэтиленгликолем, квазиравновесная работа адгезии таких композиций к металлическому субстрату носит экстремальный характер и одинакова в обеих системах [3].

С целью выяснения природы экстремальной зависимости прочности адгезионной связи наполненного полимерного покрытия с металлической подложкой от концентрации модифицированного наполнителя в настоящей работе экспериментальные данные по адгезионной прочности сопоставлены с результатами исследования молекулярной подвижности.

Исследовали наполненные линейные полиуретановые (ПУ) на основе 2,4-толуилендиизоцианата, олигоокситетраметиленгликоля с $M=1000$ и 4,4'-диамино-3,3'-дихлордифенилметана при соотношении компонентов 2:1:1. Наполнителем служил аэросил, модифицированный диэтиленгликолем (АДЭГ). Для удаления физически адсорбированной влаги с поверхности аэросила проводили ее азеотропную отгонку с толуолом, предварительно осущененным и перегнанным над металлическим натрием. О величине адгезионной прочности судили по квазиравновесной работе отслаивания пленок, определяемой на роликовом адгезиометре [4]. Отслаивание осуществляли при 303 К. Образцы для испытаний приготавливали следующим образом. Суспензию аэросила в толуоле вводили в раствор ПУ в ДМФ. После перемешивания композицию наносили на испытательный ролик из стали и в кюветы для дизелектрических исследований. Полимерные композиции отверждали при 353 К в течение 12 ч с последующей отгонкой остатков растворителей в вакуумшкафу при 333 К в течение 3 ч. Исследование дизелектрических потерь проводили в интервале температур 140–420 К при частоте 1 кГц на мосте переменного тока Р-589. Измерение тангенса угла дизелектрических потерь $\tan \delta$ пленок толщиной 80–160 мкм проводили после вакуумирования их в измерительной колбе в течение 3 ч при остаточном давлении 1,33 Па. Погрешность измерения $\tan \delta$ по температурной шкале составляла 0,5–1,0 К.

На рис. 1 приведена зависимость квазиравновесной работы адгезии A линейного ПУ к стали от концентрации АДЭГ. Как видно, при небольшом содержании наполнителя (до $c=2$ вес. %) значения A увеличиваются, достигают максимума и затем начинают уменьшаться при дальнейшем повышении содержания наполнителя. Следует отметить, что в трехмерном полиуретане, как было показано ранее проведенными исследованиями [3], после достижения максимального значения A наблюдали более резкое ее понижение с увеличением концентрации наполнителя, чем в рассматриваемом здесь случае. Однако сшитый полиуретан не представляет собой хорошего модельного объекта для исследования молекулярной подвижности и ее зависимости от количества введенного наполнителя, так как в области высоких температур не проявляется четко выраженный максимум $\tan \delta$ дипольно-сегментального процесса релаксации [5]. Для линейного же ПУ характерно существование четко выраженного дипольно-группового процесса релаксации в области температур 168–179 К и дизелектрических потерь, связанных с релаксацией сегментов макромолекул при 238–248 К (рис. 2). Как видно из приведенных данных, увеличение содержания АДЭГ в ПУ приводит к заметному смещению положения максимумов $\tan \delta$ по температурной шкале, которое составляет около 10 К для каждого из двух наблюдаемых процессов релаксации. Эти изменения представлены на рис. 3. Видно, что дипольно-сегментальный процесс релаксации смещается в сторону высоких температур до содержания АДЭГ 1,0–1,2 вес. %, после чего, очевидно, гликоловые молекулы начинают оказывать пластифицирующее действие и процесс релаксации сегментов смещается в сторону низких температур, становясь

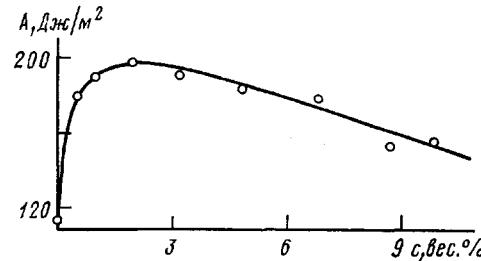


Рис. 1. Зависимость квазиравновесной работы адгезии покрытия на основе ПУ к стали от концентрации АДЭГ

даже ниже температуры максимума $\text{tg } \delta$ ненаполненного ПУ. Одновременно дипольно-групповой процесс релаксации характеризуется нелинейной зависимостью смещения температуры максимумов $\text{tg } \delta$ в сторону высоких температур с концентрацией АДЭГ.

Полученные данные позволили выявить ранее не известную особенность релаксационного поведения наполненных систем. В отличие от известного ранее установлено, что ограничение сегментальной подвижности наблюдается только в области малых содержаний наполнителя. После достижения максимально возможного ограничения подвижности она на-

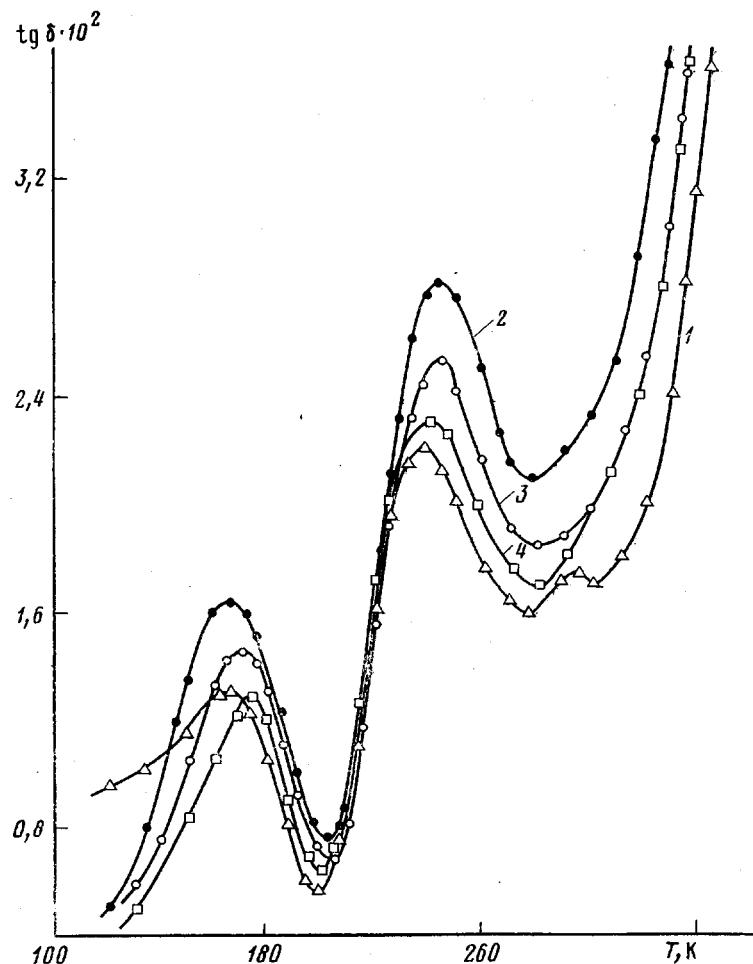


Рис. 2. Зависимость $\text{tg } \delta$ от температуры при частоте 1 кГц для исходного полимера (1) и образцов, содержащих 0,49 (2), 0,99 (3) и 3,24 вес. % АДЭГ (4)

чинаяет существенно возрастать (температура максимума $\text{tg } \delta$ понижается). Одновременно с этим и в отличие от ранее наблюдавшихся эффектов происходит уменьшение подвижности кинетических единиц низкотемпературного процесса релаксации, т. е. рост температуры максимума дипольно-групповых потерь. Такое необычное поведение можно приписать только тому, что привитые к поверхности наполнителя органические молекулы выполняют функцию своеобразного пластификатора. При малом содержании частиц наполнителя проявляются типичные эффекты снижения сегментальной подвижности в системе, но по достижении определенной концентрации привитые молекулы начинают играть роль «поверхностного»

пластификатора, вследствие чего снижается температура максимума $\text{tg } \delta$, которая при определенной концентрации становится ниже, чем для ненаполненного полимера. Если теперь привлечь упомянутые представления о влиянии поверхности на релаксационные процессы, то очевидно, что пластификация и возрастание подвижности улучшают условия упаковки макромолекул в поверхностном слое. Вследствие этого повышается температура максимума дипольно-групповых потерь. Оба эффекта имеют тенденцию к насыщению при возрастании содержания наполнителя. Таким образом, модифицированный длинными органическими молекулами наполнитель можно рассматривать как многофункциональный компонент, выполняющий одновременно две функции — обычного наполнителя и пластификатора.

Если теперь обратиться к данным по адгезии, то можно видеть, что максимум адгезии при увеличении содержания наполнителя приходится

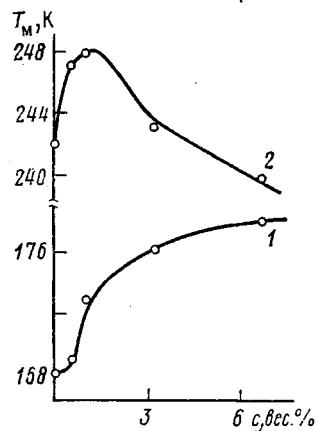


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость положения T_m максимума $\text{tg } \delta$ по температурной шкале для линейного ПУ, наполненного АДЭГ, от концентрации наполнителя для дипольно-группового (1) и дипольно-сегментального процессов (2)

Рис. 4. Зависимость предела прочности σ пленок линейного ПУ, наполненного АДЭГ, от концентрации наполнителя

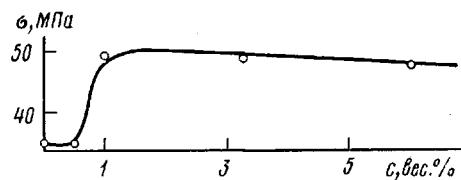


Рис. 4

на концентрацию наполнителя, лишь незначительно превышающую концентрацию в максимуме концентрационной зависимости температуры максимума сегментальных потерь и в точке перегиба концентрационной зависимости температуры максимума групповых потерь. Можно полагать, что именно в этой области из-за увеличения сегментальной подвижности происходит неизбежный спад внутренних напряжений в граничном слое и одновременно вследствие достаточно хорошего контакта групп полимерной цепи, возникшего в результате их перераспределения и изменения конформационного набора в поверхностных слоях полимера, обеспечивается максимальное их взаимодействие с субстратом, т. е. адгезия.

Очевидно, условием высокой адгезии является достаточное число связей с поверхностью в условиях отсутствия сильного ограничения сегментальной подвижности. Это положение, впервые высказанное одним из нас еще в 1967 г., получило, таким образом, свое экспериментальное подтверждение. Предложенное объяснение не исключает, однако, объяснения, данного в предыдущей работе, так как оптимальным условиям для адгезии в рассматриваемом случае вследствие улучшения условий упаковки отвечает, очевидно, и наибольшая когезионная прочность полимерной матрицы, содержащей наполнитель. Действительно, данные по прочности наполненных пленок показывают, что с увеличением содержания АДЭГ при малых концентрациях (до 0,5 вес. %) прочность ПУ не увеличивается; она достигает максимального значения при 1 вес. % и уменьшается при более высоких степенях наполнения (рис. 4).

Из вышеизложенного следует, что при взаимодействии полимера с поверхностью наполнителя с учетом адсорбционных и ориентационных эффектов, вызванных наличием межфазных границ раздела, в поверхностных слоях полимера происходит перераспределение сегментов и участков цепей

макромолекул, связанное с конформационными изменениями. При этом формируется граничный слой, который условно можно назвать «жестко-эластичным». Образование такого слоя определяет максимальное значение прочности адгезионной связи.

ЛИТЕРАТУРА

- Липатов Ю. С., Фабуляк Ф. Г. Высокомолек. соед. А, 1969, т. 11, № 4, с. 708.
- Фабуляк Ф. Г., Липатов Ю. С., Вагаманюк В. И., Новицкий З. Л. Докл. АН ССР, 1973, т. 212, № 4, с. 925.
- Липатов Ю. С., Фабуляк Ф. Г., Горичко В. В. Докл. АН УССР Б, 1981, № 11, с. 40.
- Куксин А. Н., Сергеева Л. М. В кн.: Новые методы исследования полимеров. Киев: Наукова думка, 1975, с. 146.
- Фабуляк Ф. Г., Липатов Ю. С. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 4, с. 738.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию
30.VI.1982

УДК 541(24+64)

ИЗМЕНЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИАРИЛАТА В ПРОЦЕССЕ СТАРЕНИЯ И В ХОДЕ ОБМЕННЫХ РЕАКЦИЙ

*Благодатских И. В., Брагина Т. П., Дубровина Л. В.,
Павлова С.-С. А.*

Первая часть настоящего сообщения посвящена рассмотрению изменений ММР, происходящих в результате межцепочечного обмена в условиях, моделирующих условия высокотемпературной поликонденсации в растворе. Вторая часть представляет собой анализ обнаруженных нами изменений молекулярно-массовых характеристик полиарилатов при длительном хранении в обычных условиях при комнатной температуре.

Объектом исследования служил полиарилат на основе 3,3'-бис-4-(оксифенил)-фталида и дихлорангидрида терефталевой кислоты, полученный методом низкотемпературной поликонденсации в растворе [1]. Фракционирование образцов полиарилата осуществляли методом распределения между двумя жидкими фазами по методике [2]. Средневесовые ММ измеряли методом рассеяния света на фотогениодиффузометре «Fica». Кривые ММР и средние ММ определяли методом гель-хроматографии на приборе ХЖ-1302 по методике [3]. Прогревание фракций полиарилата проводили в следующих условиях: раствор фракции в α -хлорнафталине концентрации 0,2 моля звена на 1 л прогревали при температуре 493 К в течение 20 ч при перемешивании в токе аргона.

Ранее [2] было установлено, что при поликонденсации в растворе (как в случае акцепторно-катализитической (низкотемпературной), так и в случае высокотемпературной) образуются полиарилаты, имеющие бимодальное распределение по ММ

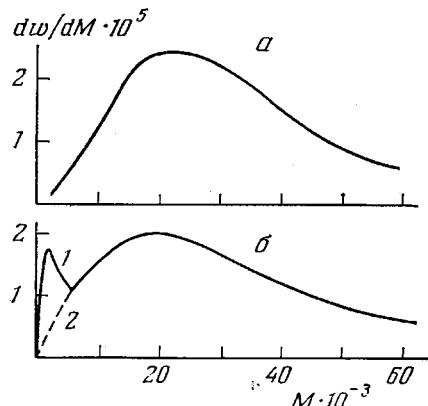


Рис. 1

Рис. 1. Кривые ММР фракции полиарилата до (a) и после прогревания (б): 1 – полное ММР, 2 – ММР линейного полимера

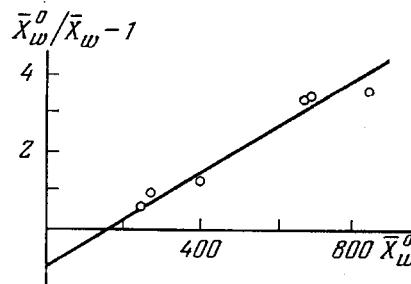


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость числа разрывов на одну макромолекулу от степени полимеризации для фракций, хранившихся 2,5 года