

**ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРА РАЗРУШЕНИЯ АДГЕЗИОННЫХ
СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИДИЕНСТИРОЛЬНЫХ
ТРИБЛОК-СОПОЛИМЕРОВ С ПОМОЩЬЮ МЕТОДА
НАРУШЕННОГО ПОЛНОГО ВНУТРЕННЕГО ОТРАЖЕНИЯ**

*Евстигнеева Е. В., Туторский И. А. Скорбов Ю. В.,
Чеперегин Э. А., Малоцук Ю. С.*

Для создания высокоэффективных адгезионных соединений необходимы знание структуры и свойств граничных поверхностных слоев контактируемых материалов [1, 2]. Использование триблок-сополимеров при изготовлении ряда многослойных изделий поставило задачу исследования влияния структуры граничных поверхностных слоев этих полимеров на образование прочного адгезионного соединения [3].

С этой целью был исследован характер разрушения адгезионных соединений на основе полидиенстирольных блок-сополимеров типа ДСТ-30 и ИСТ-30 и бутадиен- α -метилстирольного блок-сополимера типа ДМСТ-30. В качестве субстрата была использована пленка блочного ПС.

Адгезионные соединения были приготовлены при $T_{\text{конт}}=100^\circ$ и давлении, обеспечивающем практически максимальную площадь контакта. Расслаивание образцов проводили на универсальной разрывной машине при скорости раздвижения зажимов 200 мм/мин при комнатной температуре.

С помощью метода нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) была исследована поверхность адгезионных элементов до и после расслаивания адгезионного соединения триблок-сополимер – ПС.

Спектры НПВО регистрировали на спектрофотометре UR-20 в интервале 700–3000 см $^{-1}$. В качестве элемента НПВО использовали кристалл KRS-5 с коэффициентом преломления 2,38. Угол падения 36°.

Анализ полученных ИК-спектров НПВО исследуемых адгезионных элементов на основе триблок-сополимеров и ПС до и после расслаивания адгезионного соединения показал значительные изменения в спектрах ПС-субстрата и триблок-сополимеров.

В спектре ПС-субстрата наблюдается увеличение интенсивности полос отражения во всей исследуемой области, что связано с образованием слоя триблок-сополимера на поверхности ПС-субстрата и увеличением вследствие этого площади оптического контакта его с элементом НПВО (рис. 1).

Характер изменения спектров триблок-сополимеров после разрушения их адгезионных соединений с ПС зависит от типа триблок-сополимера. В случае ДМСТ-30 интенсивность полос отражения в спектре практически не изменяется (рис. 2, а), за исключением полосы 1240 см $^{-1}$. В случае ДСТ-30 интенсивность полосы отражения при 1490 см $^{-1}$ увеличивается, а интенсивность полос при 970 и 920 см $^{-1}$ уменьшается (рис. 2, б). В случае ИСТ-30 наблюдается увеличение интенсивности полос при 950 и 1490 см $^{-1}$.

Наблюдаемые изменения в спектрах, по-видимому, связаны с изменением плотности упаковки молекулярных цепей триблок-сополимера в поверхностном слое, вызванным адгезионным взаимодействием с ПС-субстратом и усилием при расслаивании. Поскольку при содержании в триблок-сополимере 30% ПС эластичная фаза непрерывна, поверхностный слой триблок-сополимера не может содержать оголенных ПС-доменов [4]. Слой эластичной фазы, находящийся на поверхности, имеет толщину, меньшую 1/10 длины волн [5], о чем свидетельствует наличие в спектре триблок-сополимера полос, соответствующих колебаниям ПС-групп (1490 и 1600 см $^{-1}$).

Адгезионное взаимодействие ДМСТ-30 с ПС минимально, так как спектры отражения практически не изменяются (рис. 2, а). Уменьшение интенсивности полосы отражения при 1240 см $^{-1}$, отвечающей скелетному

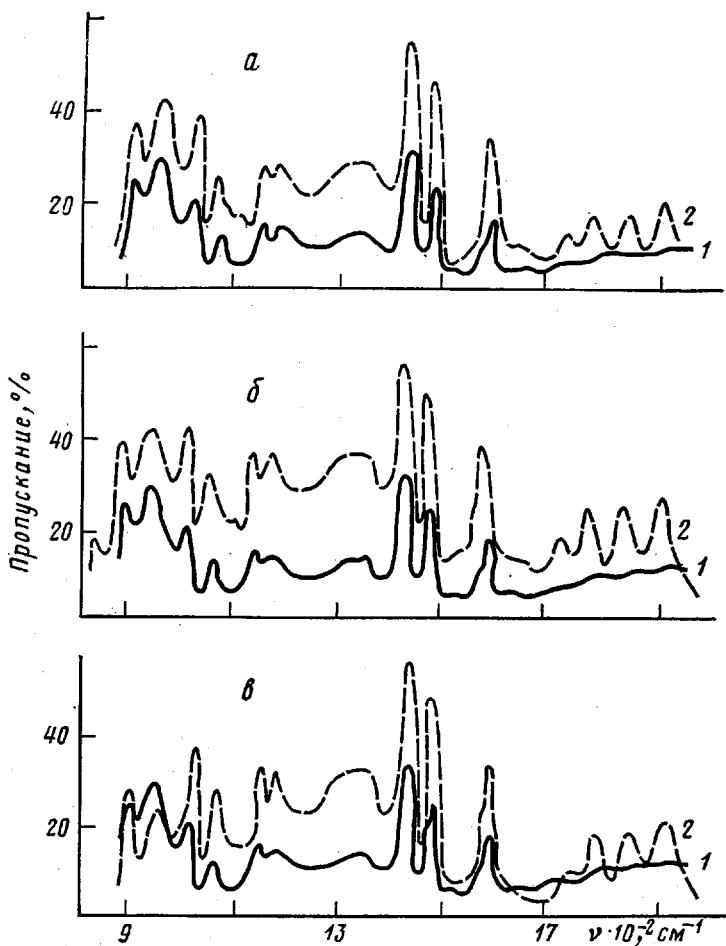


Рис. 1. ИК-спектры НПВО адгезионного элемента на основе ПС до (1) и после разрушения (2) адгезионного соединения триблок-сополимер – ПС для систем ПС – ДМСТ-30 (α), ПС – ДСТ-30 (β) и ПС – ИСТ-30 (γ)

колебанию α -метилстирольных групп, связано, по-видимому, с переориентацией бензольных колец вблизи поверхности раздела.

ПС-домены в ДСТ-30 обладают большим сродством к ПС-субстрату. В условиях приготовления адгезионной склейки ($T_{ков} = 100^\circ$) возможно осуществление непосредственного контакта доменов с ПС-субстратом, о чем свидетельствует увеличение интенсивности полосы отражения при 1490 см^{-1} (рис. 2, б). Уменьшение интенсивности полос отражения при 970 и 920 см^{-1} , отвечающих колебаниям групп, входящих в эластомерную фазу блок-сополимера, подтверждает наличие эластичной фазы блок-сополимера на ПС-субстрате после разрушения адгезионного соединения блок-сополимер – ПС.

Для ИСТ-30 увеличение интенсивности полосы отражения при 950 см^{-1} после разрушения адгезионного соединения, по-видимому, связано с увеличением подвижности сегментов макромолекул полизопреновой фазы блок-сополимера в результате разрушения внутри- и межмолекулярной упорядоченности, вызванного усилием при расслаивании. При повышенных температурах подвижность сегментов макромолекул также возрастает. Участвуя в тепловом движении, сегменты макромолекул полизопреновой фазы блок-сополимера вовлекают и ПС-блоки, так как они химически связаны. Таким образом, количество ПС-блоков у поверхности адгезионного

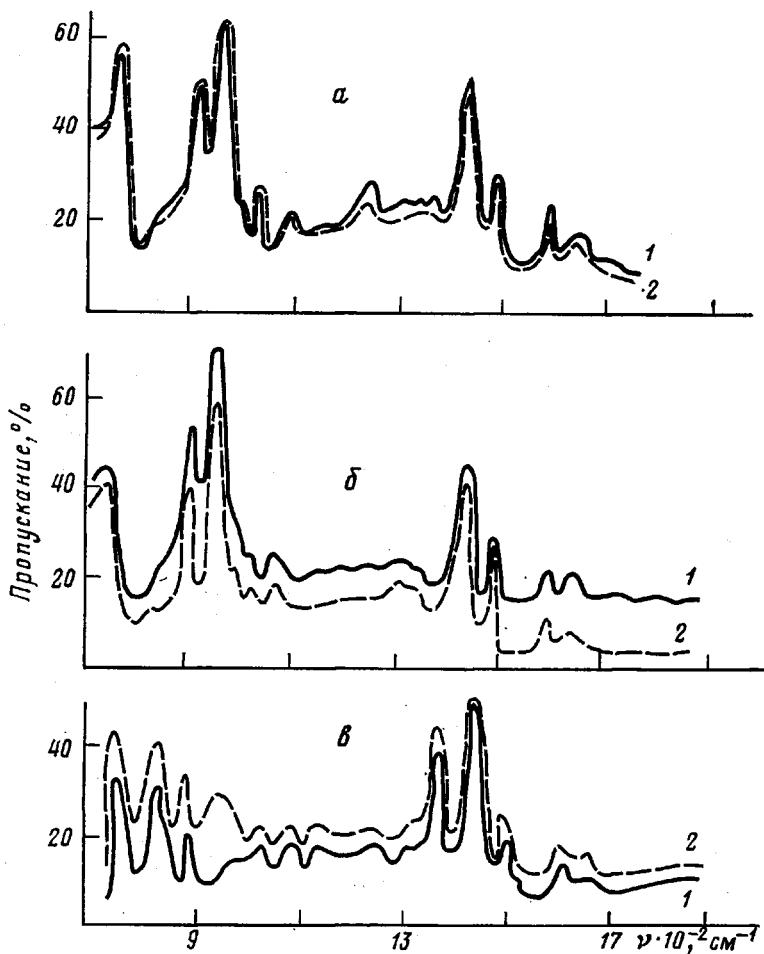


Рис. 2. ИК-спектры НПВО адгезионных элементов на основе триблок-сополимеров до (1) и после разрушения (2) адгезионного соединения триблок-сополимер – ПС для систем ДМСТ-30 (а), ДСТ-30 (б) и ИСТ-30 (в)

элемента возрастает, способствуя увеличению активных центров при адсорбционном взаимодействии с ПС-субстратом, о чем свидетельствует и большее значение полосы отражения при 1490 см^{-1} , отвечающее колебаниям ПС-групп в ИСТ-30 по сравнению с ДСТ-30.

Таким образом, полученные результаты по исследованию характера разрушения адгезионных соединений на основе триблок-сополимеров и ПС достаточно хорошо объясняют высокую адгезионную прочность триблок-сополимеров типа ИСТ-30 и ДСТ-30 к ПС-субстрату в ранее проведенной работе [6].

Результаты проведенного исследования свидетельствуют о том, что для получения прочных адгезионных соединений при температуре, близкой к температуре стеклования ПС-фазы триблок-сополимера, в качестве субстрата необходимо использовать полимеры, близкие по совместимости к ПС-фазе. Такое предположение подтверждается тем, что в случае триблок-сополимера бутадиена и α -метилстирола, где средство α -метилстирола и стирола невелико, адгезионная прочность также невелика [6].

ЛИТЕРАТУРА

1. Гуль В. Е. В кн.: Синтез и модификация полимеров. М.: Наука, 1976, с. 209.
2. Липатов Ю. С. В кн.: Успехи коллоидной химии. М.: Наука, 1973, с. 309.

3. Lains George L. Macromolecules, 1981, t. 14, p. 208.
4. Сухарева Л. А., Земцов А. И., Зубов П. И., Баранец Ю. Н., Устинова Т. Г. Коллоидн. ж., 1981, т. 43, № 1, с. 180.
5. Харрик Н. Спектроскопия внутреннего отражения. М.: Мир, 1970.
6. Евстигнеева Е. В., Малошук Ю. С., Волоцкий С. С. В кн.: Химия и технология органических производств, 1978, т. 8, № 2, с. 106.

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

Поступила в редакцию
11.V.1982

УДК 541.64 : 547.313

ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА НА ВЫСОКОАКТИВНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ ТИПА ЦИГЛЕРА

Хохлов В. А.

Полимеризация олефинов на гетерогенных высокоактивных катализаторах типа Циглера приводит к возникновению специфического образования частицы катализатор — полимер. Совокупность процессов полимеризации, массо- и теплопереноса на частице определяют как брутто-скорость процесса, так и молекулярные характеристики получающегося полимера.

Цель настоящей работы — количественное исследование этой совокупности применительно к характеристикам современных высокоактивных катализаторов полимеризации этилена.

Выбор модели процесса на частице. Современные катализаторы для полимеризации этилена характеризуются высокой удельной поверхностью носителя ($\sim 30\text{--}210 \text{ м}^2/\text{г}$), большим удельным объемом пор, достигающим величин $\sim 36\text{--}80\%$ при диаметрах частиц, лежащих в пределах $5\text{--}200 \text{ мкм}$ [1]. При протекании процесса полимеризации частицы катализатора дробятся на множество мелких субчастиц, предельные величины диаметров которых стремятся к значениям с порядком, соответствующим сферам, имеющим ту же величину удельной поверхности. Элементарный геометрический расчет показывает, что при указанных параметрах катализаторов количество субчастиц, получившихся из исходной частицы катализатора, может стремиться к величинам $\sim 10^5$ и более. Рассмотренная в работе [2] модель раздробленного катализатора, очевидно, наилучшим образом соответствует реальному процессу на частице. Однако для ее использования необходимо задавать число, размеры и распределение субчастиц в частице катализатор — полимер, что вносит определенные трудности и произвол в рассмотрение этой модели.

Предельный случай модели раздробленного катализатора в полимерной частице — модель равномерно распределенных в сферической частице активных центров полимеризации. Эта модель позволяет провести эффективное исследование процесса в обобщенной форме, хотя и является определенным отступлением от физически точной картины процесса.

Математическая модель кинетики полимеризации. Для целей нашего рассмотрения ограничимся упрощенной моделью процесса полимеризации. Будем предполагать, что все активные центры имеют одинаковую реакционную способность и участвуют в реакциях роста, передачи цепи на мономер и переносчик цепи (водород), обрыва при взаимодействии с катализитическими ядами.