

На рис. 2 представлена зависимость начальной скорости деструкции ПБА в композиции с ПАК. Видно, что начальная скорость линейно растет с увеличением содержания ПАК вплоть до 0,83 мол. доли звеньев акриловой кислоты в композиции, а при дальнейшем обогащении композиции ПАК прирост скорости деструкции резко увеличивается, так что зависимость начальной скорости реакции от состава композиции описывается двумя прямыми, имеющими разный наклон.

Принимая во внимание результаты по деструкции ПБА в композиции с БЦК, можно предположить, что в системе ПБА – ПАК на линейных участках размеры частиц дисперсной фазы (гетерофазность композиции ПБА – ПАК следует из данных дифференциальной сканирующей калориметрии: обнаружены две температуры стеклования, соответствующие отдельным компонентам) не изменяются, а точка пересечения линейных участков, вероятно, отвечает обращению фаз.

ЛИТЕРАТУРА

1. Schaeffgen J., Sarasohn I. J. Polymer Sci., 1962, v. 58, № 166, p. 1049.
2. Черкезян В. О., Литманович А. Д. Рукопись деп. в ВИНИТИ. М., Деп. № 5363-81.—
Опубл. в Библ. указателе ВИНИТИ «Деп. рукописи», 1982, № 3, с. 48.
3. Литманович А. Д., Черкезян В. О., Хромова Т. Н. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23,
№ 9, с. 645.
4. Grant D. H., Grassie N. Polymer, 1960, v. 1, № 4, p. 445.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию
5.I.1984

УДК 541.64:539.2

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАЙМОСВЯЗИ МЕЖДУ СТРУКТУРНЫМИ ОСОБЕННОСТЯМИ И АДГЕЗИОННЫМИ СВОЙСТВАМИ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИОЛЕФИНОВ

*Кахраманов Н. Т., Аббасов А. М., Буният-заде А. А.,
Аббасов К. А.*

В данной работе, являющейся продолжением наших исследований по синтезу и взаимосвязи структуры и свойств привитых сополимеров [1–4], приведены результаты селективного влияния длины привитых цепей M_n^n и среднестатистической частоты их распределения на адгезионные характеристики бикомпонентных систем на основе полиолефинов и акрилонитрила (АН).

Исследовали ПЭ низкой плотности (ПЭНП), ПЭ высокой плотности (ПЭВП) и сополимеры этилена с α -олефинами: сополимер этилена с α -бутиленом (СЭБ), сополимер этилена с гексеном-1 (СЭГ). Прививку АН на вышеуказанные полиолефины осуществляли в гомофазной среде в растворе в бензоле при 398 К и давлении 350–400 кПа [5]. Содержание привитого компонента и количественную оценку длины и частоты распределения привитых цепей ПАН определяли по разработанной нами методике ИК-спектрального анализа [6, 7], на приборе UR-20 с применением призм на NaCl и LiF в области 700–4500 cm^{-1} .

Адгезионную прочность на отслаивание оценивали по методике, приведенной в работе [8].

Для изучения взаимосвязи между структурой и свойствами привитых сополимеров на основе полиолефинов были синтезированы образцы с определенной длиной и частотой распределения привитых цепей ПАН. На

рис. 1 приведена зависимость сопротивления отслаиванию от степени прививки АН или частоты их распределения при длине привитых цепей $M_n^n \leq 3000$ и $M_n^n \geq 10000$. Как видно из этих рисунков, полученная зависимость носит экстремальный характер. Анализируя кривые на рис. 1,

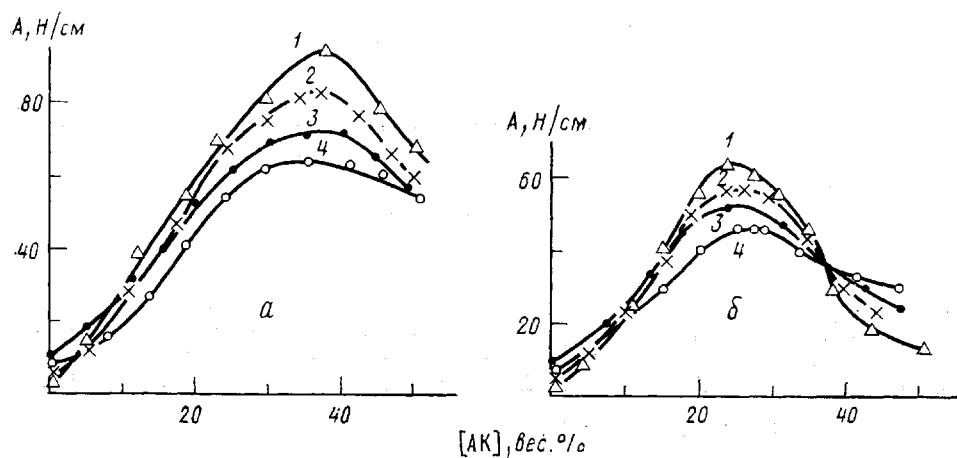


Рис. 1. Зависимость сопротивления отслаиванию A медной фольги от содержания АН в привитых сополимерах на основе ПЭВП (1), ПЭНП (2), СЭБ (3) и СЭГ (4). а: $M_n^n = 2900$ (1, 4), 3000 (2) и 2500 (3); б: $M_n^n = 12300$ (1), 10800 (2), 11400 (3) и 10500 (4)

можно заметить, что наибольшей адгезионной прочностью обладают привитые сополимеры на основе ПЭВП + АН. Интересно отметить, что с увеличением длины бокового заместителя исходного полиолефина адгезионная прочность привитых сополимеров на их основе соответственно уменьшается. Максимальная адгезия наблюдается при степени прививки 35–40 вес. % АН, соответствующей частоте привитых цепей 2,2–3,1 на 1000 атомов углерода макроцепи полиолефина. При высоких концентрациях привитого компонента адгезионная прочность понижается, особенно у образцов ПЭВП + АН.

Сопоставляя кривые на рис. 1, можно установить, что при одной и той же степени превращения мономера привитые сополимеры с короткими привитыми цепями ($M_n^n \leq 3000$) характеризуются более высокой адгезионной прочностью по сравнению с образцами, имеющими длинные привитые цепи ($M_n^n \geq 10000$). Характерно, что если в случае коротких привитых цепей максимальное сопротивление отслаиванию, равное 93 Н/см, наблюдается при концентрации привитого компонента 35–40 вес. %, то у образцов с длинными привитыми цепями (с $M_n^n \geq 10000$) этот максимум, соответствующий значению 65 Н/см, смещается в сторону сравнительно низких (20–27 вес. %) степеней прививки. Как видно из рис. 1, б, и в данном случае при более высоких степенях прививки АН адгезионная прочность уменьшается, особенно у образцов ПЭВП + АН. Привитые сополимеры этилена с α -олефинами характеризуются менее выраженной экстремальной зависимостью $A=f(C_b)$.

Существование экстремальной зависимости сопротивления отслаиванию от содержания АН свидетельствует о сложности физических и физико-химических процессов, протекающих на границе раздела адгезив – субстрат. По всей вероятности при низких степенях прививки АН определяющим компонентом адгезионных сил являются полярные нитрильные группы, способствующие пропорциональному возрастанию адгезии к окисленной поверхности медной фольги, т. е. практически все функциональные

группы, расположенные в зоне контакта, принимают участие в формировании адгезионной связи. По мере возрастания частоты распределения привитых цепей или степени прививки АН возрастает вероятность взаимодействия между собой полярных СН-групп вплоть до внутри- и меж-

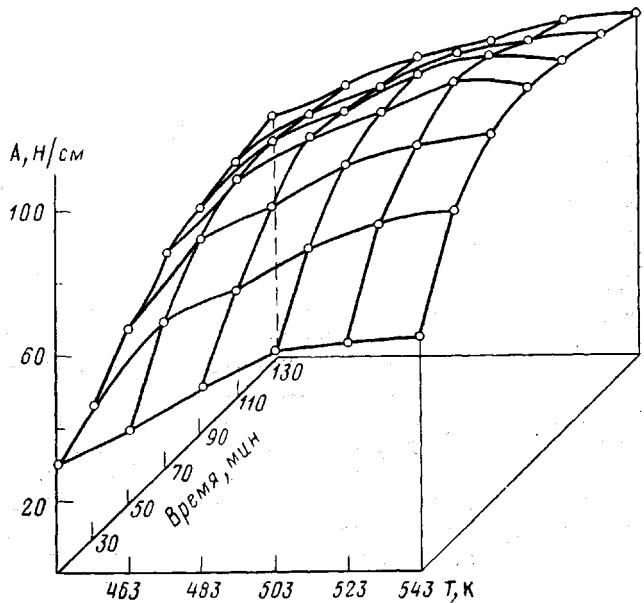


Рис. 2. Зависимость сопротивления отслаиванию от температуры и времени термостатирования для образцов ПЭВП+30 вес.% АН с $M_n^n=2800$

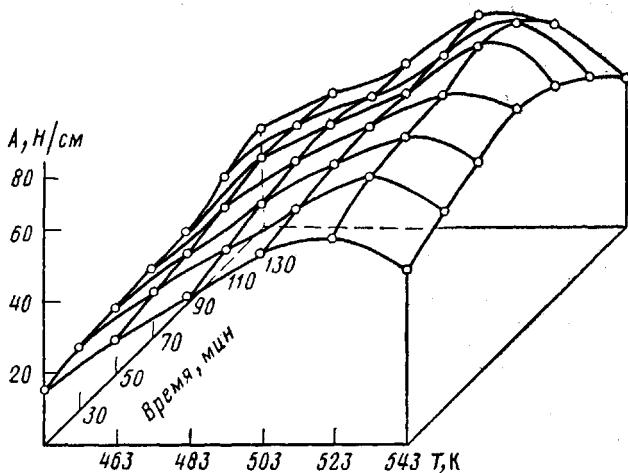


Рис. 3. Зависимость сопротивления отслаиванию от температуры и времени термостатирования для образцов ПЭВП+30 вес.% АН с $M_n^n=12\,300$

цепного сшивания [9], вследствие чего увеличивается вязкость расплава, изменяется конформационное состояние макроцепи, уменьшается ее подвижность и, как следствие, затрудняются микрореологические процессы диффузии макромолекул в микрорельефную поверхность субстрата.

Процесс формирования адгезионной связи в значительной мере зависит от условий прессования образцов. На рис. 2 и 3 представлена зависимость

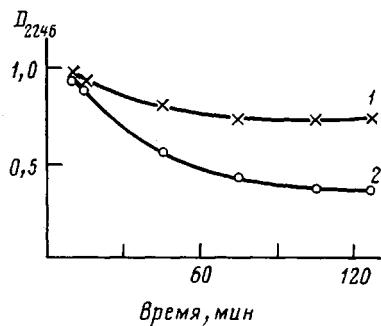


Рис. 4. Влияние времени термостатирования при 543 К на относительную оптическую плотность полосы поглощения при 2246 см^{-1} привитых сополимеров ПЭВП + 30 вес. % АН с $M_n^n = 2800$ (1) и 12 300 (2)

кривые зависимости относительной оптической плотности полосы поглощения при 2246 см^{-1} (D_{2246}), характеризующей колебания CN-группы, от времени термостатирования привитых сополимеров ПЭВП + 30 вес. % АН. Как видно из рисунка, при одной и той же степени прививки процесс сшивания по нитрильным группам наиболее интенсивно протекает в образцах с длинными привитыми цепями, что можно установить по уменьшению D_{2246} во времени и появлению новых полос поглощения в области $2198, 1605\text{--}1620$ и $1680\text{--}1710 \text{ см}^{-1}$. Полученные данные дают основание полагать, что процесс сшивания привитых цепей по CN-группам сопровождается образованием сопряженных двойных связей. И чем длиннее привитая цепь, тем больше вероятность межцепной сшивки по CN-группам, сопровождаемая ухудшением микрореологических процессов в зоне контакта. Этим и объясняется тот факт, что с увеличением температуры выше 523 К сопротивление отслаиванию у образцов с $M_n^n \geq 10000$ заметно уменьшается (рис. 3). В то же время аддитивное возрастание сопротивления отслаиванию у образцов с $M_n^n \leq 3000$, по-видимому, можно объяснить незначительной сшивкой, которая имеет место при небольших размерах привитых цепей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каҳраманов Н. Т. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Баку: ИНХП АН АзССР, 1975, с. 22.
2. Буният-заде А. А., Каҳраманов Н. Т., Гусейнов Т. И., Аугеншлюс Г. Р. Докл. АН АзССР, 1975, № 2, с. 47.
3. Буният-заде А. А., Каҳраманов Н. Т., Чирков В. П. Пласт. массы, 1977, № 1, с. 53.
4. Буният-заде А. А., Каҳраманов Н. Т., Шаринский Е. А. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 5, с. 1017.
5. Барабан О. П., Тихомиров Б. И., Галанов О. П., Павликова А. В. Каучук и резина, 1971, № 9, с. 8.
6. Буният-заде А. А., Каҳраманов Н. Т., Эфендиева Т. З., Мамедова В. М. Азерб. хим. ж., 1974, № 4, с. 82.
7. Буният-заде А. А., Каҳраманов Н. Т. Азерб. хим. ж., 1975, № 2, с. 79.
8. Спицын В. И., Зубов П. И., Кабанов В. Я., Грозинская З. П. Высокомолек. соед., 1966, т. 8, № 4, с. 604.
9. Коршак В. В. Прогресс полимерной химии. М.: Наука, 1969, с. 271.

Всесоюзный научно-исследовательский
технологический институт по получению
и переработке низкомолекулярных олефинов

Поступила в редакцию
8.I.1984