

О ВЛИЯНИИ НАДМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР
БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ СТИРОЛА С БУТАДИЕНОМ
НА ИХ АДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА

Шаховская Л. И., Дорофеева Т. П., Крыловецкая И. А.

Адгезионные свойства полимеров тесно связаны с различного рода молекулярными взаимодействиями [1]. В ряде работ [1, 2] показано, что когда полимерный адгезив наносят на субстрат в виде раствора, возникновение адгезионных связей определяется характером конформационного состояния макромолекул и их способностью к агрегации. Установление взаимосвязи надмолекулярных структур полимеров с их адгезионными свойствами является основой научного подбора растворителя для адгезива, который на практике зачастую подбирают эмпирически [3].

Для выявления роли надмолекулярных структур полимеров при адгезии в качестве объекта исследования выбраны блок-сополимеры стирола с бутадиеном типа СБС, характеризующиеся микродоменной надмолекулярной структурой, легко выявляемой методом электронной микроскопии [4].

Адгезивами служили пленки, приготовленные из растворов блок-сополимеров с концентрациями 5–30%. Использовали образцы ДСТ-30 с $[\eta]=0,7$ и 1,4 дL/g, содержащие 30% ПС. В качестве структурирующих добавок растворов выбраны полиметакрилаты различной стереорегулярности с характеристиками, описанными в работе [5]. Использовали растворители – толуол, этилацетат, циклогексан и осадитель – ДМФА. Величины адгезии A ($\text{кг}/\text{см}^2$) определяли методом испытаний клеевых соединений на сдвиг, описанным в работе [6]. Алюминиевые пластиинки склеивали растворами при 50°, помещали в зажимное устройство и выдерживали при комнатной температуре в течение 2 сут. Надмолекулярную структуру полимеров изучали с помощью электронного микроскопа ЭМ-100БР. Для этого готовили тонкие пленки методом отлива их из растворов или ультратонкие срезы с помощью микротома УМТП-2М.

На рис. 1 представлены результаты изучения концентрационной зависимости адгезии ДСТ-30 в трех растворителях. Как видно, величины адгезии растут с повышением концентрации, что типично для полимерных kleев [2, 7]. Измерения при больших концентрациях не проводили из-за значительных вязкостей систем при 50°. Несмотря на малые величины адгезии видны их различия для пленок из растворов в толуоле и циклогексане.

На микрофотографиях 2, а, б дана структура срезов ДСТ-30, полученных с полимерных пленок толщиной в 1 мм, приготовленных из разных растворов. Видно, что выделение доменов ПС (светлые круглые образования) из растворов в толуоле выражено в большей мере, чем из циклогексана. Пленка из циклогексана характеризуется более равномерным смещением фаз ПС и ПБ. «Дефектностью» пленок, вызванную выделением фазы ПС в виде круглых доменов, можно объяснить снижение адгезионных свойств блок-сополимера бутадиена со стиролом из растворов в толуоле.

Полученный результат приводит к выводу об определенном влиянии качества растворителя на адгезионные свойства пленок. Качество растворителя существенно меняется при введении в растворы ДСТ диметилформамида: уже при добавке 8 об.% растворы в циклогексане мутнеют и расслаиваются, обозначая четкую границу между верхним прозрачным слоем и нижним коацерватом.

Измерения величин адгезии kleев из нижнего и верхнего слоев раствора ДСТ в циклогексане с добавкой ДМФА при одинаковых концентра-

циях показали их существенные различия: нижний слой дает покрытия без адгезионных свойств. Эти различия нельзя отнести за счет перераспределения полимера по молекулярным массам при разделении раствора на две фазы, так как специальные измерения адгезии для образцов с $[\eta] = -0,7$ и $1,4$ дл/г не дали таких больших различий. Существенные различия были обнаружены в морфологии пленок ДСТ, полученных из циклогексана (рис. 2, б) и из смеси циклогексана с ДМФА (рис. 2, в).

Ячеистая структура пленки на рис. 2, в обусловлена процессами застуднения раствора в смеси циклогексана с ДМФА и в коацервате.

Двухфазный распад раствора на высококонцентрированную и низкоконцентрированную фазы приводит к потере адгезионных свойств клеевых слоев изучаемых блок-сополимеров.

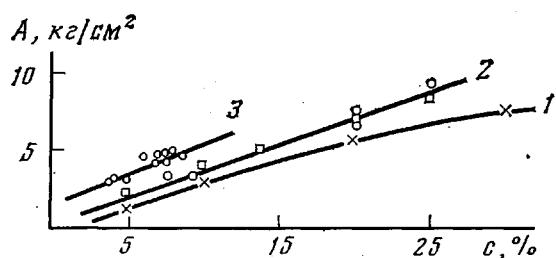


Рис. 1. Зависимость адгезии блок-сополимера ДСТ-30 от концентрации клеевых растворов:
1 — толуол, 2 — циклогексан, 3 — ДСТ-30 в циклогексане с добавкой 8 вес.% смеси изотактического ПММА и сополимера MMA с МАК

Вывод о падении прочности клеевых слоев в случае попадания системы в область распада раствора на фазы сделан в работе [3] на основании изучения фазовых состояний ряда систем полимер — растворитель.

Представленные морфологические исследования подтверждают такой вывод.

Остается неясным, означает ли это, что любое застуднение растворов вызывает ухудшение их клеевых свойств. Согласно литературным данным, водные растворы желатины, ПВС и т. д. [7, 8] и студни на их основе способны давать прочные клеевые соединения.

Микрофотография студня желатины наглядно показывает [6] типичную конденсационную структуру первого типа в отличие от полученной микрофотографии структуры студня блок-сополимера бутадиена со стиролом.

Это дает возможность предположить, что образование сетчатых структур физического типа является таким же благоприятным фактором в адгезии, как и сетка химических связей [2]. Мы попытались создать сетчатые структуры физических связей в растворах ДСТ. В качестве студнеобразующих добавок при этом использовали смесь сополимера ММК с МАК и изотактического ПММА. Ранее [5] было показано, что в ДМФА взаимодействие этих полимеров с образованием стереокомплексов вызывает застуднение растворов уже при $c \sim 0,5\%$. В смесь сополимера MMA с МАК и изотактического ПММА в ДМФА с концентрацией 1 вес.% (что составляет 8% от веса ДСТ) добавляли его растворы различной концентрации в циклогексане, этилацетате или толуоле, по объему в 5 раз превосходящие объем ДМФА. При встряхивании такой смеси образуется нетекущая система даже при общем содержании полимерного компонента 1%. Системы обладают текучестью при повышении температуры до 50°.

после охлаждения они вновь теряют текучесть. Полученные системы были устойчивыми, т. е. не расслаивались по крайней мере в течение 3 мес.

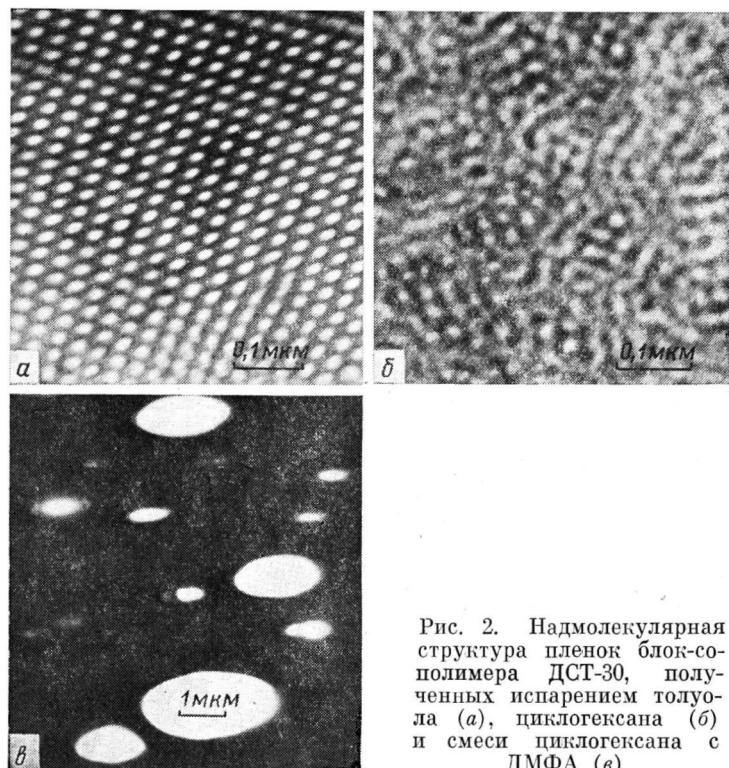


Рис. 2. Надмолекулярная структура пленок блок-сополимера ДСТ-30, полученных испарением толуола (а), циклогексана (б) и смеси циклогексана с ДМФА (в)

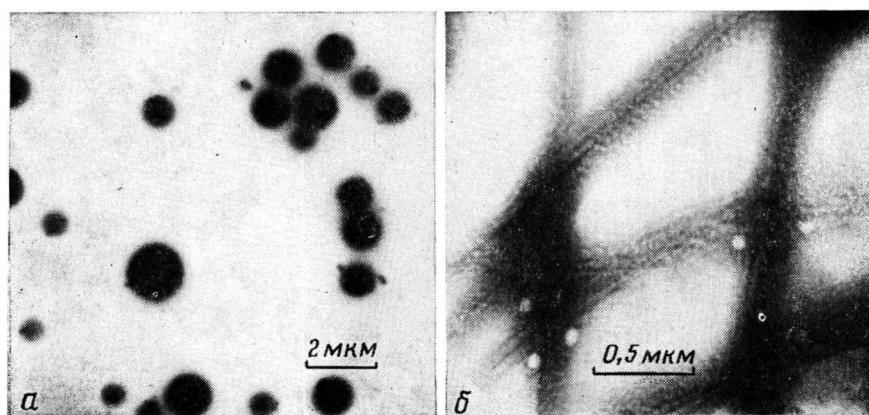


Рис. 3. Надмолекулярная структура ДСТ-30 с добавками изотактического ПММА (а), смеси изотактического ПММА и сополимера ММА с МАК в соотношении 1 : 4 (б)

наблюдения за ними. Результаты измерений адгезионных свойств таких композиций представлены на рис. 1 (кривая 3). Видно, что студнеобразующая добавка смеси полиметакрилатов повышает значения адгезии в

области концентраций до 10%. При более высоких концентрациях ДСТ трудно нанести равномерный слой на пластины из-за высокой вязкости системы даже при повышенных температурах. Увеличение адгезии при добавлении смеси полиметакрилатов нельзя отнести за счет добавок полярных компонентов, так как покрытия из 1%-ных растворов ПММА не обнаруживали клеевых свойств.

Кроме того, при сливании растворов изотактического ПММА или сополимеров ММА с МАК и ДСТ-30 в общем или разных растворителях образуются мутные системы, со временем расслаивающиеся, что указывает на несовместимость компонентов.

На рис. 3, а представлена структура пленки, полученной из смеси растворов ДСТ с изотактическим ПММА в толуоле. Как видно, несовместимость ДСТ с ПММА приводит к глобуллярной агрегации макромолекул блок-сополимера. Молекулярная непрерывность пленки клея нарушается выделением глобул блок-сополимера в отдельную фазу, и адгезия этого клея ниже по сравнению с раствором такой же концентрации блок-сополимера бутадиена со стиролом.

Расслаивание в смесях ДСТ и сополимера ММА с МАК удается устранить, если ввести малую добавку изотактического ПММА. Структура студня смеси полиметакрилатов разных микроструктур представлена на рис. 4. Сравнение со структурой студня желатины [6] показывает их полную аналогию. При добавлении ДСТ к смеси полиметакрилатов в растворе сетчатая структура системы сохраняется (рис. 3, б); признаки несовместимости компонентов не проявляются, вместо глобуллярной структуры блок-сополимеров видна структура, характерная для пленок, отлитых из растворов тройных блок-сополимеров в отсутствие студнеобразующих добавок.

Таким образом, полученные результаты позволяют считать, что «дефектность» пленок адгезива, вызванная либо микрогетерогенностью в результате сегрегации доменов определенного типа в блок-сополимерах или выделения агломератов макромолекул при несовместимости компонентов системы, либо гетерогенностью системы в результате распада на две фазы с образованием ячеек в пленке полимера, неблагоприятно сказывается на клеевых возможностях адгезивов. Использование электронной микроскопии позволяет наглядно выявить роль определенного типа надмолекулярных структур в адгезии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вайс Ф. Химия и технология полимеров, 1967, № 7, с. 116.
 2. Берлин А. А., Басин В. Е. Основы адгезии полимеров. М.: Химия, 1969, гл. X.
 3. Папков С. П. Физико-химические основы переработки растворов полимеров. М.: Химия, 1971, гл. X.
 4. Роговина Л. З., Слонимский С. Л. Успехи химии, 1977, т. 16, № 10, с. 1871.
 5. Шаховская Л. И., Зонова Г. И., Гай Н. И. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 6, с. 413.
 6. Жеребцов С. К. Крепление резины к металлам. М.: Химия, 1966, гл. 5.
 7. Зубов П. И., Сухарева Л. А. Структура и свойства полимерных покрытий. М.: Химия, 1982, гл. 5, с. 180.
 8. Шрейнер С. А., Зубов П. И. Коллоид. журн., 1956, т. 19, № 5, с. 651.
- Воронежский филиал Всесоюзного научно-исследовательского института синтетического каучука



Рис. 4. Надмолекулярная структура студня на основе смеси изотактического ПММА и сополимера ММА с МАК в ДМФА

Поступила в редакцию
12.IX.1984