лозы, по-видимому, сопряжена с рядом особенностей, связанных с волокнистым строением и различием реакционной способности групп ОН, участвующих в процессе закрепления катализатора.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Кияшкина Ж. С., Помогайло А. Д., Кузаев А. И., Логодзинская Г. В., Дьячковский Ф. С.* Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 8, с. 1796.
2. *Кольцова Л. С., Кузаев А. И., Чаусер М. Г., Черкашин М. И.* Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 9, с. 708.
3. *Кузаев А. И.* В кн.: Гель-проникающая хроматография. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1974, с. 35.
4. *Арисланов С. С., Помогайло А. Д., Юсупбеков А. Х., Кузаев А. И., Абдурашидов Т. Р., Ивлева И. Н.* В кн.: Комплексные металлорганические катализаторы полимеризации олефинов. Синтез и свойства полимеризационно-наполненных полиолефинов. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1982, вып. IX, с. 107.
5. *Юсупбеков А. Х., Абдурашидова Ш. Т., Арисланов С. С., Дьячковский Ф. С.* Докл. АН УзССР, 1983, № 1, с. 33.
6. *Кузаев А. И., Колесникова С. Д., Брикенштейн А. А.* Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 6, с. 1327.

Ташкентский политехнический институт

Поступила в редакцию
26.VII.1984

УДК 541.64

ХИМИЧЕСКОЕ СРАЩИВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ПОМОЩЬЮ СШИВАЮЩИХ АГЕНТОВ

Факиров С.

В области выше температуры стеклования T_c фазовая граница между двумя блоками аморфного полимера, находящимися в хорошем контакте между собой, постепенно исчезает и механическая прочность контакта возрастает, достигая прочности, присущей любой другой точке полимера. Восстановление механической прочности в месте контакта после длительного периода времени свидетельствует о том, что оба куска превратились в единое целое в результате сращивания (без плавления!). Изучение этого процесса важно для понимания механизма механического поведения границы раздела полимер — полимер на уровне динамики макроцепей. Оно связано с рядом технических проблем, таких, как спаивание полимера с полимером, изготовление крупногабаритных полимерных изделий из мелких частиц или получение непрерывной полимерной пленки из таких же частиц.

Самое раннее исследование процесса в полимерах сделано Воюцким [1], предложившим молекулярную интерпретацию этого явления. В последнее десятилетие особенно интенсивно изучалась проблема залечивания трещин в полимерах [2—7]. По своему молекулярному механизму обсуждаемое явление тесно связано с самодиффузией в твердых полимерах, хотя оба процесса и не идентичны. В случае самодиффузии клубки смещаются на расстояния, многократно превышающие их размер, в то время как процесс сращивания двух блоков полностью заканчивается после того, как макромолекулы «перешагнули» через контактующую поверхность. Конфигурационная релаксация в твердых полимерах обычно описывается рептационной моделью, предложенной Эдвардсом [8] и де Женом [9].

Кроме сращивания, основанного исключительно на физических процессах (взаимной диффузии макромолекул через границу раздела фаз), было показано, что тот же конечный эффект (исчезновение фазовой границы ниже температуры плавления) может быть достигнут в результате химических реакций на контактующих поверхностях линейных поликонденсационных полимеров, т. е. наблюдается «химическое сращивание» [10, 11].

Доминирующая роль химических процессов над физическими была продемонстрирована на частично сшитых (только в аморфных областях) полукристаллических полиамидах [12]. Химическое сращивание наблюдается и для химически неоднородных партнеров, например полиамида с полиэфиром [13]. Очевидно, химическое сращивание характерно для всех полимеров, отличающихся склонностью к твердофазным реакциям. Чаще всего это дополнительная поликонденсация и реакции обмена. Поскольку эти реакции, особенно обменные реакции, возможны не только между макромолекулами, но и при участии низкомолекулярных соединений [14], представляет интерес исследование влияния полифункциональных соединений на процесс химического сращивания. Внимание привлекают многоосновные кислоты и спирты благодаря их сшивающему действию при взаимодействии с линейными поликонденсационными полимерами.

В качестве исходных материалов применяли пленки из ПЭТФ и полибутилентерефталата (ПБТФ) производства фирмы «Дюпон» (США). ПЭТФ, согласно данным ГПХ, характеризуется следующими показателями: $\overline{M}_n=2{,}25\cdot10^4$, $\overline{M}_w=5{,}1\cdot10^4$ и $\overline{M}_w/\overline{M}_n=2{,}26$, у ПБТФ $\overline{M}_v=2{,}6\cdot10^4$. Материалы двуосно ориентированы и термически обработаны (степень кристалличности, определенная при помощи дифференциально сканирующего калориметра, составляет ~35% для ПЭТФ и ~45% для ПБТФ). Их температура плавления 260 и 225° соответственно. Из пленок толщиной 0,4 мм вырезали ленты шириной 0,5 и длиной 3 см. Чтобы избежать слипания контактующих пленок в результате частичного плавления, образцы подвергали отжигу в азотной атмосфере в течение 6 ч при 250° для ПЭТФ или 200° для ПБТФ, после чего определяли их температуру плавления $T_{пл}$. Эксперимент проводили, как правило, на 10° ниже температуры начала плавления образца [10].

Образцы для экспериментов приготовляли таким образом, что одна пластинка лишь частично покрывала другую (длина перекрытия ~1 см). Пластинки сжимали тисками и затем подвергали отжигу в сушильном шкафу при непрерывном вакуумировании при 240° в течение 6 ч для ПЭТФ или при 195° в течение 15 ч для ПБТФ.

Механическую прочность исследовали на машине типа «Инстрон». Для этой цели свободные концы пластин зажимали клеммами и растягивали со скоростью 0,25 см/мин. Для каждой серии испытывали не менее пяти образцов. О прочности связи между двумя пластинками можно судить по величине сдвигового напряжения τ, которое определяли по отношению усилия разрыва к площади перекрытия. Когда разрушение образцов происходило вне пределов площади их контакта, вычисляли предел прочности σ.

В качестве сшивающих агентов были использованы кислоты щавелевая, малоновая, бензофенонтетракарбоновая и пиромеллитовая, а также многоатомный спирт — пентаэритрит. Их наносили на пленки в виде тонкого слоя порошка до того, как пленки приводили в контакт. Для сравнения проводили контрольный эксперимент без использования сшивающего агента.

Результаты исследования влияния сшивающих агентов на сращивания блоков приведены в таблице.

Сравнивая механическое поведение обоих полимеров, можно отметить, что в случае ПЭТФ наблюдается разрушение связи в месте контакта, а также и разрушение вне пределов контакта, в то время как для ПБТФ характерно разрушение только первого типа.

Существуют по крайней мере два фактора, приводящие к подобному результату. Один из них связан с условиями проведения процесса. В случае ПЭТФ он проводится при более высокой температуре (240°) по сравнению с ПБТФ (195°), но при меньшей продолжительности. Имея в виду первостепенное влияние температуры на скорость химических реакций, можно ожидать, что твердофазные реакции (дополиконденсация и обменные реакции) между контактующими поверхностями протекают более ин-

тенсивно в случае ПЭТФ, чем ПБТФ, что приводит к более прочной связи. Это соображение подтверждается результатами исследования влияния температуры на прочность образованного соединения [11]. После термической обработки в течение 24 ч образцы разрушались вне пределов контакта, если температура сращивания была >200°; ниже этой температуры нарушалась связь между компонентами, причем сдвиговое напряжение τ падало с 0,6 (для 200°) до 0,04 МПа (для 160°) [11].

Второй фактор обусловлен тем обстоятельством, что оба полимера различаются по своим механическим свойствам, точнее зависимостью прочности при растяжении от степени кристалличности. Благодаря тому что

Влияние природы сшивающего агента, температуры T и длительности t контакта на характеристики прочности соединений ПЭТФ и ПБТФ

Сшивающий агент	Условия сращивания		σ	τ	σ	τ
			МПа			
	T°	t, ч	ПЭТФ		ПБТФ	
–	240	6	–	0,32	–	–
Щавелевая кислота	240	6	–	0,25	–	–
Малоновая кислота	240	6	–	0,32	–	–
Бензофенонтетракарбоновая кислота	240	6	13,5	–	–	–
Пиромеллитовая кислота	240	6	11	–	–	–
Пентаэритрит	240	6	12,3	–	–	–
–	195	15	–	–	–	0,36
Щавелевая кислота	195	15	–	–	–	0,36
Малоновая кислота	195	15	–	–	–	0,30
Бензофенонтетракарбоновая кислота	195	15	–	–	–	1,1
Пиромеллитовая кислота	195	15	–	–	–	1,25
Пентаэритрит	195	15	–	–	–	1,23

цепи ПБТФ более гибки, чем ПЭТФ, повышенная кристалличность, достигаемая в результате отжига во время сращивания, приводит к меньшему росту хрупкости [15]. Это заключение подтверждается также результатами измерения предела прочности образцов из ПЭТФ и ПБТФ после отжига при условиях, соответствующих режиму сращивания блоков. Предел прочности ПЭТФ составляет 12 МПа, а ПБТФ ~19 МПа.

Учитывая роль этих факторов, можно сказать, что наблюдаемое различие механического поведения обоих полимеров вызвано лучшей связью между сращиваемыми компонентами и более низкой прочностью ПЭТФ по сравнению с ПБТФ.

Результаты испытания конечных образцов на прочность наиболее интересны с точки зрения выяснения роли сшивающего агента. Для обоих полимеров характерно то, что применение щавелевой и малоновой кислот дает материалы с той же прочностью связи, что и образцы, полученные без сшивающего агента (таблица). В то же время применение остальных сшивающих агентов (бензофенонтетракарбоновой и пиромеллитовой кислоты или пентаэритрита) приводит к существенному повышению прочности спаивания (таблица). На первый взгляд указанное различие связано с неодинаковой основностью агентов в обоих случаях. Хотя такая связь должна иметь место, в данном случае она вряд ли имеет решающее значение. По-видимому, более существенную роль играют низкие температуры плавления малоновой и щавелевой кислот (135 и 180—190° соответственно [16]) и, что особенно важно, их очень низкая термическая стабильность (малоновая кислота распадается при 140°, а щавелевая сублимирует при 157° [16]). Обе кислоты практически покидают область контакта еще до достижения условий сращивания, чем и объясняется отсутствие какого-либо их влияния на прочность связи (таблица).

Четырехосновные агенты наряду с их более эффективным действием характеризуются высокими температурами плавления (между 240 и 270° [16]) и термической стабильностью. Этим можно объяснить трехкратное нарастание прочности связи по сравнению с наблюдаемой для образца без сшивающего агента (таблица).

Особенно подходящий сшивающий агент при выбранных условиях сращивания ПЭТФ (240°) — пиромеллитовая кислота, благодаря тому обстоятельству, что ее температура плавления того же порядка (241° [16]), что и у полимера. Это обеспечивает ее более гомогенное распределение между контактующими поверхностями и, следовательно, более высокий сшивающий эффект.

Сшивающее действие этих соединений, в особенности пиромеллитовой кислоты и пентаэритрита, известно и весьма успешно применяется для уменьшения пилинг-эффекта при производстве волокон из ПЭТФ [17]. Способность пентаэритрита образовывать химические связи между цепями была использована недавно для повышения вязкости ПЭТФ и таким образом для улучшения его технологических характеристик в процессе литья под давлением [18].

Использование сшивающих агентов при проведении химического сращивания полимерных материалов позволит значительно сократить длительность термической обработки (или понизить температуру воздействия), что расширит области практического применения этого нового явления [19].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Воюцкий С. С.* Аутогезия и адгезия высокополимеров. М.: Химия, 1960.
2. *Jud K., Kausch H. H.* Polymer Bull., 1979, v. 1, № 7, p. 697.
3. *Wool R. P., Lohse M. I., Rowland T. J.* Polymer Letters, 1979, v. 17, № 6, p. 385.
4. *O'Connor K. M., Wool R. P.* J. Appl. Phys., 1980, v. 51, № 10, p. 5075.
5. *Jud K., Kausch H. H., Williams J. G.* J. Mater. Sci., 1981, v. 16, № 1, p. 204.
6. *Prager S., Tirell M.* J. Chem. Phys., 1981, v. 75, № 10, p. 5194.
7. *Kim Y. H., Wool R. P.* Macromolecules, 1983, v. 16, № 7, p. 1115.
8. *Edwards S. F.* Proc. Phys. Soc., 1967, v. 92, № 1, p. 9.
9. *de Gennes P. G.* J. Chem. Phys., 1971, v. 55, № 2, p. 572.
10. *Fakirov S.* J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1984, v. 20, № 12, p. 2095.
11. *Fakirov S.* Makromolek. Chem., 1984, B. 185, № 7, S. 1607.
12. *Fakirov S., Avramova N.* J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., submitted.
13. *Fakirov S.* Polymer Commun, 1985, № 12.
14. *Flory P. J.* Principles of Polymer Chemistry. N. Y.: Cornell Univ. Press, 1953.
15. *Факиров С.* Структура и свойства на полимерите. София: Наука и изкуство, 1983.
16. Handbook of Chemistry and Physics / Ed. by Weast R. C. Clevelend — Ohio: CRC Press Inc., 1974.
17. *Петухов Б.* Полиэфирные волокна. М.: Химия, 1975.
18. *Факиров С., Александров А., Евстатиев М.* А. с. 68329 (НРБ).
19. *Fakirov S., Schultz J. M.* Pat. USA, Ser. № 06/553, 106.

Софийский университет
им. Климента Охридского,
Болгария

Поступила в редакцию
12.IX.1984