

широкое гало в области $2\theta=20^\circ$ (рисунок, кривая 1), максимум которого, как показано в работе [3], соответствует среднему расстоянию между макроцепями. Метод светорассеяния указывает на наличие агрегатов в растворах такой концентрации [5]. Из наших данных следует, что при концентрации, меньшей 8%, степень упорядоченности и агрегация недостаточны для того, чтобы зарегистрировать их рентгеновским методом. На дифрактограммах растворов $c=12,0\%$ для полиамидокислоты ПМПФ (кривая 2) и 12,5% для ПМФ (кривая 3) отчетливо видны узкие рефлексы, отвечающие периоду идентичности $L=10,8$ и $14,7 \text{ \AA}$ [3, 6]. Ширина рефлексов несколько больше, чем у пленок соответствующих ПАК, а их интенсивность по отношению к интенсивности широкого межмолекулярного гало значительно меньше. Однако положение рефлексов совпадает с положением рефлексов пленки (кривая 4), т. е. структура раствора ПАК аналогична структуре неориентированной пленки. В растворе ПМ вплоть до $c=15\%$ не удалось обнаружить рефлекса, отвечающего периоду идентичности. Следовательно, структурообразование в ПМ менее выражено, что обусловлено их большей гибкостью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бессонов М. И., Котон М. М., Кудрявцев В. В., Лайус Л. А. Полимида – класс термостойких полимеров. Л., Наука, 1983.
2. Сидорович А. В., Кенаров А. В., Струнников А. Ю., Стадник В. П. Докл. АН СССР, 1977, т. 237, № 1, с. 156.
3. Сидорович А. В., Баклагина Ю. Г., Стадник В. П., Струнников А. Ю., Жукова Т. И. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 5, с. 1010.
4. Яевич Е. Н., Бессонов М. И., Жукова Т. И., Котон М. М., Лайус Л. А., Флоринский Ф. С. Журн. прикл. химии, 1975, т. 48, № 1, с. 237.
5. Сидорович А. В., Каллистов О. В., Кудрявцев В. В., Лаврентьев В. К., Светличный В. М., Силинская И. Г., Александрова Е. П., Котон М. М. Высокомолек. соед. Б, 1983, т. 25, № 8, с. 565.
6. Лаврентьев В. К., Сидорович А. В. Высокомолек. соед. Б, 1984, т. 26, № 1, с. 3.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
20.X.1985

УДК 541.64:542.61:536.7

ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ РАСТВОРИТЕЛЕЙ РАЗЛИЧНОГО ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО КАЧЕСТВА

Нестеров А. Е., Игнатова Т. Д.

Во многих случаях технология получения покрытий из полимерных материалов связана с использованием низкомолекулярных растворителей. Поскольку термодинамическое качество растворителя определяет конформацию макромолекул в растворе [1], этот эффект должен сказываться на характере упаковки макромолекул в покрытиях, определяя как свойства покрытия в целом, так и его поверхностные характеристики [2, 3].

В последние годы для установления корреляции между термодинамическим качеством растворителей и поверхностными свойствами пленок, полученных из таких растворителей на твердой подложке, ряд авторов использовали метод обращенной газовой хроматографии (ОГХ). Так, в работах [4, 5] этим методом показано, что термодинамическое качество

растворителя влияет на поверхностные свойства покрытий лишь из полимеров, имеющих в цепи полярные группы (ПММА, стирол-акрилонитрильный термополимер). Однако авторам указанных работ не удалось найти какой-либо количественной корреляции между термодинамическим качеством растворителя, из которого получали пленки на инертной подложке, и величиной удерживания сорбатов, служившей характеристикой поверхностных свойств. Возможно, что это связано с использованием смешанных растворителей, в которых на конформацию макромолекул в растворе существенное влияние может оказать селективная сольватация одного из компонентов смешанного растворителя полимерной цепью, а также изменение состава смешанного растворителя в процессе его испарения [6].

Цель настоящей работы – установить корреляцию между поверхностными свойствами и термодинамическим качеством растворителя, выбрав в качестве последних индивидуальные жидкости.

В качестве объектов исследования были взяты пленки ПММА, нанесенные на стеклянные шарики диаметром 0,25–0,40 мм из растворов в растворителях различного термодинамического качества, критерием которого служили параметры термодинамического взаимодействия Флори – Хаггинаса χ , при 298 К, взятые из работы [7]: дихлорэтан – 0,273; хлороформ – 0,402; толуол – 0,448; этилацетат – 0,475 и бутилацетат – 0,500.

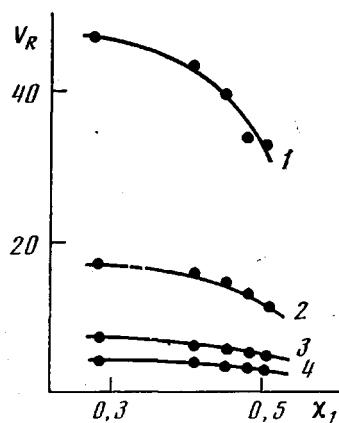
Промышленный образец ПММА очищали от примесей переосаждением его из раствора в бензole метанолом. По данным гель-проникающей хроматографии величина $M_w = 1,09 \cdot 10^5$, $M_w/M_n = 1,8$. Для получения покрытий на стеклянных шариках готовили растворы одинаковой концентрации (1 г/дл) в соответствующих растворителях, к которым добавляли одинаковое по массе (25 г) количество стеклянных шариков. Медленным испарением растворителей получены пленки на стекле. Такими шариками и загружались газохроматографические колонки. Во всех случаях количество неподвижной фазы в колонках было одинаковым. После измерений удерживаемых объемов V_R образцы извлекали из колонок, и полимер удаляли с подложек экстракцией на приборе Сокслета. Чистой насадкой снова загружали хроматографические колонки. Измерения времен удерживания толуола показали, что площадь поверхности инертной фазы (стеклянных шариков) отличалась не более, чем на 1–2% (различие в величинах удерживания). Следовательно, можно считать, что поверхность неподвижной фазы во всех случаях была примерно постоянной [8]. Аналогичный разброс (1–2%) получался и для количества нанесенного образца полимера.

Перед измерениями удерживаемых объемов различных сорбатов газохроматографические колонки вентилировались в токе газа-носителя азота при 333 К (ниже температуры стеклования ПММА) в течение 8 ч для удаления остатков растворителей. Отсутствие дрейфа нулевой линии при определении удерживаемых объемов с повышением температуры выше T_g ПММА свидетельствовало об отсутствии следов растворителей, из которых были нанесены пленки ПММА на стекло. В качестве тестируемых сорбатов использовали ряд растворителей квалификации ч.д.а. (щадительная очистка сорбатов в методе ОГХ нецелесообразна, поскольку удерживаемые объемы определяются по максимуму пиков времен удерживания основного компонента [8]).

Удерживаемые объемы различных сорбатов пленками ПММА определяли на хроматографе «Хром-41» (Чехословакия) по методике [8]. Результаты измерений удерживаемых объемов для четырех сорбатов приведены на рисунке, из которого видно, что для всех приведенных здесь сорбатов величина удерживаемого объема закономерно уменьшается (уменьшается число доступных мест для молекул сорбатов в ходе динамической сорбции) с ухудшением термодинамического качества растворителя, из которого получены пленки. Эти данные свидетельствуют о том, что пленки ПММА, нанесенные на стекло из растворителей с ухудшающимся термодинамическим сродством к полимеру, характеризуются более уплотненной структурой, чем полученные из более хороших растворителей.

Эти результаты в принципе согласуются с результатами работ о влиянии термодинамического качества растворителя на свойства пленок, приведенных в работе [3]. Однако они отличаются от полученных в работах

[4, 5], где было обнаружено, что для покрытий, полученных из плохих растворителей, величина V_R выше, чем для покрытий, полученных из хороших растворителей. Такое различие пока трудно объяснить, но можно предположить, что оно связано с тем, что в работах [4, 5] использовали смешанные растворители и об их термодинамическом качестве судили по величине характеристической вязкости. Согласно данным работы [9], характеристическая вязкость полимера в смешанном растворителе является функцией параметра термодинамического взаимодействия между компонентами смешанного растворителя, а состав смешанного растворителя изменяется в ходе испарения [6] (см. также [7]). Далее в работах [4, 5] в качестве инертной подложки использовали Хромосорб W , в котором полярные группы были блокированы силанизированием. В нашем случае стеклянные шарики не были обработаны диметилдихлорсиланом, и это не исключало возможности образования специфических взаимодействий ПММА с поверхностью стекла, т. е. при нанесении ПММА на стеклянную подложку вследствие селективного взаимодействия с ней полярных групп полимера более развернутые конформации макромолекул в растворе переносятся на подложку без существенных изменений из-за большего числа контактов с последней. В плохих же растворителях макромолекулы более сжаты, поэтому при переходе их на подложку число контактов с ней полярных групп полимера меньше, следовательно, структура покрытия будет более плотной, если силы межмолекулярного взаимодействия меньше, чем энергия взаимодействия макромолекулы с подложкой. Однако для более корректного объяснения указанных эффектов необходимы дальнейшие исследования такого рода с использованием подложек с разной поверхностной энергией.



Зависимость удерживаемого объема *m*-ксилола (1), толуола (2), гептана (3) и хлорформа (4) пленками ПММА при 317,5 К от термодинамического качества растворителей, из которых они были нанесены на стекло

молекул в растворе переносятся на подложку без существенных изменений из-за большего числа контактов с последней. В плохих же растворителях макромолекулы более сжаты, поэтому при переходе их на подложку число контактов с ней полярных групп полимера меньше, следовательно, структура покрытия будет более плотной, если силы межмолекулярного взаимодействия меньше, чем энергия взаимодействия макромолекулы с подложкой. Однако для более корректного объяснения указанных эффектов необходимы дальнейшие исследования такого рода с использованием подложек с разной поверхностной энергией.

ЛИТЕРАТУРА

- Flory P. J. Principles of Polymer Chemistry. Itaca – N. Y.: Cornell U. P., 1953, ch. 14.
- Папков С. П. Физико-химические основы переработки растворов полимеров. М.: Химия, 1971.
- Дринберг С. А., Ицко Э. Ф. Растворители для лакокрасочных материалов. Л.: Химия, 1980, гл. 5.
- Croucher M. D., Schreiber H. P. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1979, v. 17, № 7, p. 1269.
- Schreiber H. P., Croucher M. D. J. Appl. Polymer Sci., 1980, v. 25, № 9, p. 1961.
- Wildman G. C., Hsu S.-J. R. J. Appl. Polymer Sci., 1985, v. 30, № 11, p. 4385.
- Несторов А. Е. Справочник по физической химии полимеров. Свойства растворов и смесей полимеров/Под ред. Липатова Ю. С. Киев: Наук. думка, 1984, т. 1, с. 203.
- Несторов А. Е., Липатов Ю. С. Обращенная газовая хроматография в термодинамике полимеров. Киев: Наук. думка, 1976. 128 с.
- Dondos A., Benoit H. Europ. Polymer J., 1968, v. 4, № 5, p. 561.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию
22.XI.1985