

Характер кинетических кривых разложения пероксидов (первый порядок до глубины превращения исходного пероксида 60–80% и отсутствие изломов на кинетических кривых) свидетельствует о том, что пероксидные группы в пероксиолигооргансилазанах распадаются в инертном растворителе независимо друг от друга. В ПММС и ПВМС образующиеся при термораспаде пероксиолигооргансилазанов радикалы расходятся на сшивание олигомеров.

Таким образом, впервые синтезированные нами пероксиолигооргансилазаны распадаются в интервале 413–453 К по радикальному механизму. Природа силазановых звеньев влияет на термостабильность пероксидов. Винильные производные менее стабильны, чем их метильные аналоги. Под влиянием пероксиолигооргансилазанов происходит сшивание ПММС и ПВМС.

ЛИТЕРАТУРА

1. Соболевский М. В., Музовская О. А., Попелева Г. С. Свойства и области применения кремнийорганических продуктов. М., 1975. С. 62.
2. Яблоков В. А., Тарабарина А. П., Яблокова Н. В., Стальнова М. П. // Журн. общ. химии. 1971. Т. 41. № 3. С. 887.
3. Ництрович Л. Н., Копылова Н. А., Семчиков Ю. Д., Яблокова Н. В., Кабанова Е. Г., Курский Ю. А., Александров Ю. А. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 4. С. 825.
4. Рюхардт Х. // Успехи химии. 1978. Т. 47. № 11. С. 2014.
5. Яблоков В. А., Яблокова Н. В., Тарабарина А. П., Шемуранова М. Н. // Журн. общ. химии. 1971. Т. 41. № 5. С. 1565.

Научно-исследовательский институт химии
при Горьковском государственном университете
им. Н. И. Лобачевского

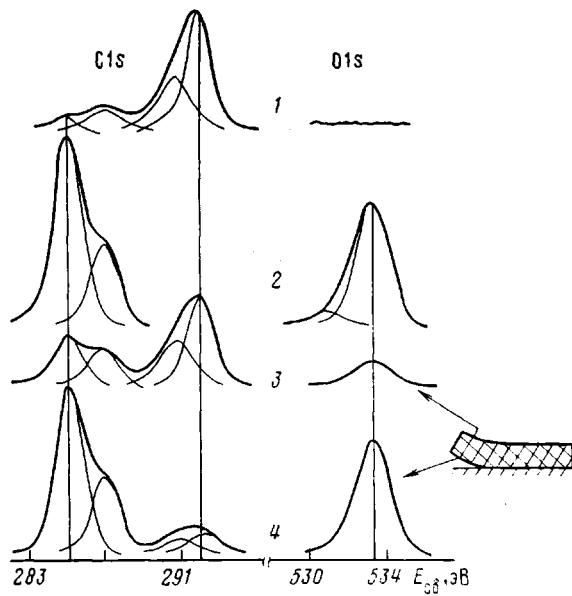
Поступила в редакцию
15.I.1988

УДК 541.64:539.2

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ ГРАНИЧНЫХ СЛОЕВ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНКОК В ЗАВИСИМОСТИ ОТ АКТИВНОСТИ ПОДЛОЖКИ И СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ

Ляхович А. М., Михайлова С. С., Повстугар В. И.

Определение закономерностей формирования межфазных слоев при адгезионном контакте является весьма важным и актуальным, поскольку это позволяет целенаправленно регулировать адгезионные свойства композиций. При рассмотрении процессов формирования поверхностных и граничных слоев полимеров [1] было выделено два наиболее важных фактора, влияющих на их формирование — это термодинамические характеристики поверхности, гибкость и подвижность макромолекулярных цепей и их звеньев. Существенную роль играют также способы формирования граничных слоев. Учитывая тот факт, что при формировании граничных слоев должно удовлетворяться требование минимума межфазной энергии на границе «подложка — полимерное покрытие» [2], высокими адгезионными свойствами будут обладать полимеры с реакционноспособными группами в контакте с полярной подложкой. Однако не всегда хорошая адгезия свойствена полярным полимерам. Существенную роль играют особенности молекулярной и надмолекулярной структуры полимеров, приводящей к различной ориентации полярных групп в граничных слоях [3]. В последнее время для решения этого круга задач успешно исполь-



Рентгеноэлектронные спектры C1s и O1s фторопласта Ф-32 (1), эпоксидной смолы Э-49 (2), внешней поверхности модифицированной пленки (3), поверхности отслаивания модифицированной пленки (4)

зуются различные физические методы исследования поверхности [4, 5].

В настоящей работе рассмотрено влияние энергетических характеристик подложки и способа получения пленки полимера, модифицированного добавкой с реакционноспособными полярными группами, на формирование граничных слоев.

Полимерные пленки были получены на основе смеси фторопласта Ф-32 (ПХТФЭ) и эпоксидной смолы Э-49, взятых в весовом соотношении 20 : 1. Пленки были получены двумя способами – из расплава и раствора. Пленку из расплава получали следующим образом: на нагретую до 260–270° подложку аэродисперсионным напылением наносили механическую порошкообразную смесь исходных компонентов и выдерживали при 250° в течение 20 мин [6]. В качестве подложки использовали алюминиевую фольгу и триацетатцеллюлозную (ТАЦ) пленку, которые являлись соответственно примерами подложек с высокой и низкой поверхностными энергиями. Другой способ заключался в том, что полимерную пленку отливали на нагретую алюминиевую подложку из 10%-ного раствора смеси полимеров в МЭК. После этого проводили термообработку при таких же условиях, как для пленки, полученной из расплава. Толщина пленки при этом составляла 200 мкм.

Химическое строение граничных слоев было исследовано с помощью метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии на спектрометре ЭС-2401. Режим работы рентгеновской трубки с магниевым анодом: $U=20$ кВ, $I=10$ мА. Давление в камере анализатора 10^{-6} Па. Толщина анализируемого слоя не превышает 5–7 нм.

Для исследования граничного слоя полимерные пленки отслаивали от подложек, кроме того, были получены спектры для поверхностного слоя, граничащего с воздухом. Для полимерной пленки, полученной из расплава, исследовали поверхность среза пленки.

На рисунке приведены рентгеноэлектронные спектры исследованных поверхностей полимерной пленки, полученной на алюминиевой подложке из расплава, и спектры поверхности исходных компонентов. В спектре чистого Ф-32 присутствуют три пика с энергиями связи 287, 280,7 и 291,7 эВ, соответствующие $-\text{CF}_2-$, $-\text{CFCI}-$, $-\text{CH}_2-$ -группам полимера. Полученные результаты согласуются с данными, приведенными в работе [7], за исключением пика в C1s-спектре с энергией связи 285 эВ, который связан с алифатическим углеродом в углеводородных загрязнениях на поверхности образца. В C1s-спектре Э-49 присутствуют два пика с энергиями связи 285,0 и 286,5 эВ, относимые соответственно к группам

$-\text{CH}-$ и $\begin{array}{c} \text{---C---C---} \\ | \\ \text{O} \end{array}$. В O1s-спектре кроме основного пика с энергией

связи 533,4 эВ присутствует малоинтенсивный пик с энергией связи 531,4 эВ. В таблице приведено относительное содержание элементов в поверхностном слое.

Химическое строение поверхностных слоев, граничащих с алюминиевой фольгой и воздухом, для полимерной пленки, полученной из расплава, различно. Форма спектров граничащего с алюминиевой подложкой слоя пленки главным образом отражает структуру эпоксидной смолы, вклад от

Элементный состав поверхностей фторопластовой пленки (ат.%)

Образец	Способ получения	Подложка	Поверхность исследования	C	O	F	Cl
Ф-32 Э-49 Ф-32+Э-49	Расплав	Al	Внешняя	47,1	—	41,3	11,5
	—	—	Порошок	85,9	14,0	—	—
	Расплав	Al	Внешняя	53,0	2,1	35,7	9,2
	»	Al	Отрыв	78,4	9,9	9,0	2,3
	»	Al	Срез	47,9	—	41,0	11,0
	Раствор	Al	Внешняя	49,1	1,9	38,8	10,8
	»	Al	Отрыв	51,6	1,4	36,6	10,2
	Расплав	ТАЦ	»	56,7	3,4	30,6	8,7

рентгеновских спектров Ф-32 составляет 10–15 %. Спектры поверхности, контактирующей с воздухом (воздух можно рассматривать как «подложку» с достаточно низкой поверхностной энергией [3]), в большей степени соответствует спектрам Ф-32, а вклад от Э-49 существенно меньше (рисунок). Из анализа полученных данных поверхностей срезов следует, что содержание Э-49 в объеме пленки незначительно, следовательно, граничный с алюминиевой подложкой слой обогащен Э-49. Анализируя полученные результаты, по относительному содержанию кислорода в исследуемом слое можно сделать вывод о том, что в контакте с высокоэнергетической подложкой граничный слой полимерной пленки формируется таким образом, что в нем преимущественно сконцентрированы реакционноспособные полярные группы смолы Э-49, вводимой в матрицу Ф-32.

При исследовании полимерной пленки, полученной из расплава на ТАЦ-подложке, обнаружено, что в граничном с подложкой слое пленки относительное содержание атомов кислорода в 3 раза меньше, а относительное содержание атомов фтора в 3 раза больше по сравнению с граничным слоем полимерной пленки, сформированной в контакте с Al-подложкой. Следовательно, формирование граничного слоя в контакте с низкоэнергетической ТАЦ-подложкой идет таким образом, что относительное содержание полярных групп в граничном слое существенно меньше и приблизительно совпадает с величиной, полученной для поверхности пленки, граничащей с воздухом (таблица).

Анализ граничных слоев пленки, отлитой из раствора на алюминиевой подложке с последующей термообработкой, показал, что относительное содержание кислорода (реакционноспособных полярных групп) в поверхностных слоях, граничащих с подложкой и воздухом, существенно не отличается и составляет $\sim 2\%$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Surface and Interfacial Aspects of Biomedical Polymers. V. 1./Ed. by Andvade J. D. N. Y., 1985. 470 p.
2. Липатов Ю. С. // Межфазные явления в полимерах. Киев, 1980. 260 с.
3. Hiroswa E. // Polymer Appl. 1983. V. 32. № 2. P. 68.
4. Surface Analysis and Pretreatment of Plastics and Metals/Ed. by Brewis D. M. L.; N. Y., 1982. 268 p.
5. Анализ поверхности методами Оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии/Под ред. Бригга Д., Сиха М. П. М., 1987. 598 с.

6. Яковлев А. Д., Сирота А. Г., Столярова В. А., Сергеева Н. Н. // Порошковые материалы на основе модифицированных термопластов и рекомендации по их применению в промышленности, Л., 1984. 20 с.
 7. Clark D. T., Feast W. I., Kilcast D., Musgrave W. K. R. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1973. V. 11. № 2. P. 389.

Ижевский механический институт

Поступила в редакцию
29.I.1988

УДК 541.64:539.199

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ПРЕДЫСТОРИИ НА α - И β -ПЕРЕХОДЫ В ПОЛИМЕРАХ

Нехода А. Р., Ростиашвили В. Г., Иржак В. И.,
Иржак Т. Ф.

Выбор оптимальных температурно-временных режимов для получения полимеров с заданными свойствами непосредственно связан с изучением «эффектов памяти», т. е. влияния предыстории на свойства полимеров. Интенсивное развитие представлений о природе стеклования и твердого аморфного состояния позволило получить ряд интересных результатов по влиянию температурной предыстории на релаксационные свойства полимеров [1–4]. Динамические свойства в этом аспекте изучены гораздо слабее, особенно теоретически, хотя имеющиеся экспериментальные данные указывают на перспективность данного направления исследований [5–7].

В работе [2] была предложена теория флюктуаций плотности в аморфной системе, которая позволяет теоретически исследовать особенности поведения временной корреляционной функции флюктуаций плотности $\Psi(t) \sim \frac{\langle \delta\rho(0) \delta\rho(t) \rangle}{\langle \delta^2\rho(0) \rangle}$ и тем самым влияние предыстории на вид этой функции, а, следовательно, на характеристики α - и β -процессов. В работе [8] было получено выражение для $\Psi(t)$ в равновесном случае. В настоящей работе исследовали поведение $\Psi(t)$ в неравновесных условиях: после мгновенного скачка температуры от некоторой величины T_1 до температуры проведения исследований T_2 . Однако, как показал анализ, и в этом случае можно воспользоваться выражением для $\Psi(t)$, полученным в работе [8] с учетом изменения вида распределения, по которой ведется усреднение. Исследование вида $\Psi(t)$, которое проводилось при нескольких температурах T_1 , лежащих в интервале 215–340 К и $T_2 = -215$ К, показало, что как и в равновесном случае, $\Psi(t)$ может быть представлена в виде

$$\Psi(t) \sim \alpha_1 \exp \left\{ - \left(\frac{t}{\tau_1} \right)^{\beta_1} \right\} + \alpha_2 \exp \left\{ - \left(\frac{t}{\tau_2} \right)^{\beta_2} \right\} \quad (1)$$

В работе [8] на основании сравнения времен релаксации τ_1 и τ_2 , параметров β_1 и β_2 , характеризующих полуширину функции распределения, средних времен релаксации $\langle \tau_1 \rangle$ и $\langle \tau_2 \rangle$, где $\langle \tau \rangle = \frac{\tau}{\beta} \Gamma \left(\frac{1}{\beta} \right)$, и их температурных зависимостей было показано, что первый член выражения (1) соответствует α -процессу, а второй β -процессу. При этом α -процесс обус-