

УДК 678.664:539.107

ВЛИЯНИЕ ГЛИКОЛЬАЭРОСИЛОВ НА МОЛЕКУЛЯРНУЮ ПОДВИЖНОСТЬ В НАПОЛНЕННОМ ПОЛИУРЕТАНЕ

Ф. Г. Фабуляк, В. В. Горичко

Введение в полимер наполнителя позволяет получить композиционный материал, обладающий существенно иными физико-химическими свойствами, чем полимер ненаполненный [1, 2]. Многообразие функциональных групп в цепи полиуретанов (ПУ) и наличие границы раздела фаз полимера с наполнителем приводят к изменению молекулярной подвижности различных по величине элементов структуры полимера. Было установлено [3], что с увеличением гликолевого участка цепи молекулы линейного ПУ подвижность сегментов и группы увеличивается.

Исследования диэлектрической релаксации ПУ, находящихся в тонких слоях на поверхности мелкодисперсных частиц аэросила [4], показали смещение положений максимумов $tg \delta$ релаксационных процессов в сторону высоких температур вследствие уменьшения молекулярной подвижности в граничных слоях полимера.

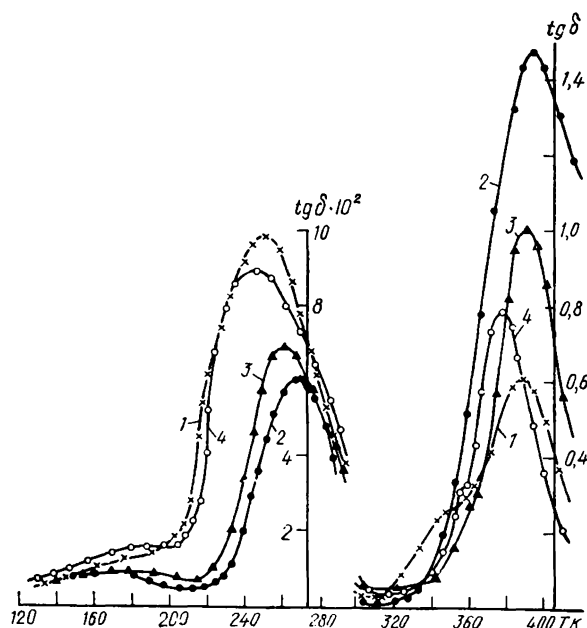


Рис. 1. Зависимость $tg \delta$ от температуры при частоте 1 кГц: 1 — ненаполненный полимер; 2 — с 2 мас. % А-175; 3 — с 2 мас. % АЭГ; 4 — с 2 мас. % АДЭГ.

В данной работе изучено влияние на молекулярную подвижность ПУ наполнителя, с поверхностью которого химически связаны органические молекулы, в частности молекулы гликолей различной молекулярной массы. Объектами исследования были наполненные ПУ на основе олигодизэтиленгликольадипината (м. м. 800), олигооксипропиленгликоля (м. м. 1000) и 2,4-толуилендиизоцианата при соотношении компонентов 0,5 : 0,5 : 1,1. В качестве наполнителей использовали немодифицированный аэросил (А-175) и аэросилы, с поверхностью которых химически связаны этиленгликоль (АЭГ), диэтиленгликоль (АДЭГ) и триэтиленгликоль (АТЭГ). Для удаления физически адсорбированной влаги с поверхности аэросила его сушили при температуре 393 К 10 ч с последующим вакуумированием при той же температуре в течение 6 ч. Отверждение ПУ проводили при 373 К 48 ч. Содержание аэросилов в ПУ составляло 2 мас. %.

Диэлектрические потери исследовали в температурном интервале 120—420 К при частоте 1 кГц на мосте переменного тока РТ-9701. Ди-

электрические потери пленок толщиной 300—400 мкм определяли после вакуумирования их в измерительной колбе в течение 3 ч при давлении 1,33 Па. Погрешность измерения $\text{tg } \delta$ по температурной шкале составляла 0,5—1,0 К.

О величине адгезионной прочности ПУ к металлическому субстрату (стали) судили по квазиравновесной работе отслаивания пленок, определяемой на роликовом адгезиометре [5]. Отслаивание осуществляли при температуре 303 К. Температурная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь исследуемых образцов ПУ представлена на рис. 1. Видны два четко выраженных максимума и один нечетко при низкой температуре. Максимум диэлектрических потерь в области

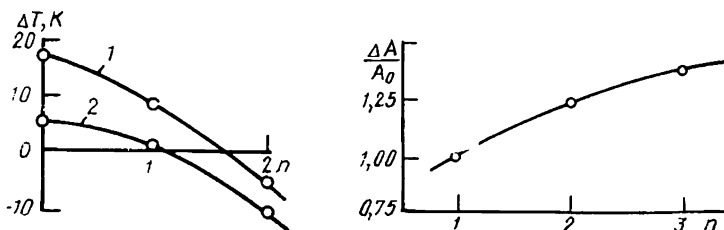


Рис. 2. Зависимость смещения температуры максимума $\text{tg } \delta$ наполненного полиуретана относительно ненаполненного от числа оксипропиленовых групп гликоля, привитого к поверхности аэросила: 1 — дипольно-сегментальная релаксация; 2 — релаксация узлов сетки физических связей.

Рис. 3. Зависимость приращения квазиравновесной работы адгезии наполненного полиуретана относительно ненаполненного от числа оксипропиленовых групп гликоля, привитого к поверхности аэросила.

температур 245—273 К обусловлен подвижностью сегментов цепей макромолекул и относится к дипольно-сегментальному процессу релаксации, а нечетко выраженный максимум при температурах 150—190 К — к процессу релаксации групп основной цепи и ответвлений. Максимум диэлектрических потерь в температурном интервале 373—393 К можно отнести к подвижности больших кинетических агрегатов — узлов сетки физических связей [4].

Смещение в сторону высоких температур максимума $\text{tg } \delta$ дипольно-сегментального процесса релаксации в ПУ, наполненном А-175, по сравнению с ненаполненным, составляющее 18 К (рис. 2, кривая 1), указывает на ограничение молекулярной подвижности твердой поверхностью, что соответствует результатам, полученным ранее [4]. С введением в ПУ гликоль-аэросилов увеличивается молекулярная подвижность сегментов (рис. 1, кривые 3, 4) по сравнению с А-175. Так, максимум диэлектрических потерь в композиции ПУ с АЭГ смещается в сторону высоких температур на 9 К, а в системе ПУ с АДЭГ максимум $\text{tg } \delta$ релаксации сегментов цепей макромолекул наблюдается даже при более низкой температуре, чем для ненаполненного ПУ. Смещение максимума $\text{tg } \delta$ в сторону низких температур для этого композиционного материала составляет 5 К относительно ненаполненного ПУ и 22 К относительно наполненного А-175. Аналогичный характер имеет зависимость температуры максимума $\text{tg } \delta$ процесса релаксации узлов сетки физических связей от размера гликолевой молекулы на поверхности аэросила (рис. 2, кривая 2).

Таким образом, при наполнении гликоль-аэросилами происходят одновременно два конкурирующих процесса: ожестечение макромолекул ПУ, поверхность наполнителя и их пластификация молекулами гликолей, привитых на поверхности наполнителя. Двойственное влияние гликоль-аэросилов на молекулярную подвижность в наполненном ПУ, естественно, отражается на плотности упаковки макромолекул в граничном слое, на величине свободного объема и на морфологии поверхностных слоев полимера.

Сопоставление экспериментальных результатов исследования диэлектрической релаксации с данными прочности адгезионной связи к

стали ПУ, наполненных А-175, АЭГ, АДЭГ, АТЭГ (рис. 3), показывает, что с возрастанием молекулярной массы гликоля, модифицирующего поверхность наполнителя, наряду с увеличением подвижности цепей ПУ, повышается прочность адгезионной связи полимера с металлом. Очевидно, при пластификации полимера в рассматриваемом нами случае существует зависимость между адгезионной прочностью и молекулярной подвижностью. Следовательно, модификация наполнителя химически связанными с его поверхностью органическими молекулами приводит к изменению взаимодействия не только полимера с наполнителем, но и полимерного композиционного материала с субстратом.

1. *Липатов Ю. С.* Физическая химия наполненных полимеров.— М.: Химия, 1977.— 304 с.
2. *Липатов Ю. С.* Межфазные явления в полимерах.— Киев: Наук. думка, 1980.— 260 с.
3. *Фабуляк Ф. Г., Попов И. А., Куценко О. М.* Исследование диэлектрической и ЯМР-релаксации в зависимости от характера межмолекулярных связей в полиуретанах.— Синтез и физико-химия полимеров, 1974, вып. 13, с. 72—75.
4. *Фабуляк Ф. Г., Липатов Ю. С.* Исследование молекулярной подвижности в поверхностных слоях полиуретанов.— Высокомолекуляр. соединения. Сер. А, 1970, 12, № 4, с. 738—752.
5. *Куксин А. Н., Сергеева Л. М.* Метод определения квазиравновесной работы адгезии.— В кн.: Новые методы исследования полимеров. Киев, 1975, с. 146—154.

Институт химии высокомолекулярных соединений
АН УССР

Поступила
1 февраля 1982 г.

УДК 541.144:678.742.2

ФОТОРЕАКТИВНЫЕ ПРОДУКТЫ В РЕАКЦИИ СЕНСИБИЛИЗИРОВАННОГО ХЛОРИСТЫМ СУЛЬФУРИЛОМ ФОТОХИМИЧЕСКОГО СШИВАНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА

Л. А. Негиевич, З. О. Стрельцова

Серосодержащие соединения являются эффективными сенсibilизаторами фотохимического сшивания полиолефинов [1, 2], придающими полимерам целый комплекс положительных свойств: улучшенные прочностные характеристики, повышенную стойкость к термо-, светостарению и др. Однако сенсibilизирующая способность таких продуктов изучена недостаточно. Поэтому в качестве сенсibilизатора фотохимического сшивания полиэтилена и был выбран хлористый сульфурил.

В опытах использовали полиэтиленовые пленки марки 15802—020 и свежеперегранный SO_2Cl_2 , который вводили в полимер адсорбцией из паровой фазы при комнатной температуре. Источниками света для фотохимического инициирования процесса служили ртутные лампы БУВ-30-П и ПРК-2, работу которых контролировали уранилоксалатным актинометром. При определении порядка реакции по интенсивности действующего света последнюю уменьшали металлической сеткой в два раза. Показателем сшивания полиэтилена служила его растворимость в кипящем ксилоле. ИК- и УФ-спектры записывали соответственно на спектрофотометрах UR-20 и СФ-26.

Результаты эксперимента показали, что сорбированный полиэтиленовой пленкой хлористый сульфурил при облучении ее УФ-светом сенсibilизирует процессы сшивания макромолекул. Максимальный выход гель-фракции составлял 65—70%. Степень фотохимического сшивания обуславливалась интенсивностью и временем облучения. Изучение кинетических закономерностей процесса (рис. 1) показало, что скорость его, рассчитанная для начальных участков кривых гелеобразования, пропорциональна интенсивности света в первой степени. Такая зависимость характерна для одноквантовых реакций. При определении длинноволновой границы действующего света было обнаружено, что