

УДК 544.72:541.64

**С. А. Богданова, А. О. Эбель, Б. И. Измайлов,
В. П. Барабанов**

МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДИЗАЙН ПРОСТЫХ ПОЛИЭФИРОВ И ИХ АДГЕЗИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ

Ключевые слова: простые полиэфиры, смачивание, поверхностное натяжение, полярность поверхности, адгезионное взаимодействие, молекулярный контакт.

Изучены поверхностные свойства простых трехфункциональных полиэфиров, отличающихся молекулярной массой и соотношением оксиэтиленовых и оксипропиленовых блоков. Установлено, что их адгезия к различным субстратам определяется полярностью твердой поверхности и амфифильными свойствами. Высказаны предположения об ориентации молекул полиэфиров в контактном слое.

Keywords: simple threefunctional polyesters, wetting, surface tension, surface polarity, adhesion interaction, molecular contact.

Surface properties of simple threefunctional polyesters with different relation of oxyethylated and oxypropylated blocks have been investigated. Their adhesion to solid substrates was established to depend upon the surface polarity and amphiphilic properties. The assumptions concerning molecular orientation in contact layer have been expressed.

Введение

Простые трехфункциональные полиэфиры – продукты взаимодействия оксидов алкиленов с глицерином используются в производстве адгезивов, герметиков, клеев, газонаполненных полимеров. В процессе формирования межфазного контакта при нанесении композиций, содержащих полиэфиры, на различные субстраты, а также при получении композиционных и лакокрасочных материалов важную роль играют поверхностные явления – поверхностное натяжение, смачивающая способность, которые определяют адгезию к твердой поверхности [1]. В литературе отсутствуют систематические сведения о взаимосвязи структуры полиэфиров и их адгезионных свойств. Это затрудняет интерпретацию их поведения на границах раздела фаз. Ранее нами были исследованы особенности формирования поверхностного слоя этих продуктов на границе с воздухом и показано, что кинетика установления равновесного поверхностного натяжения зависит от молекулярной массы [2]. Изучено также влияние добавок ПАВ на поверхностное натяжение полиэфиров [3]. Получены сведения о смачивании и растекании простых полиэфиров на некоторых субстратах [4]. Вместе с тем полученные данные нуждаются в более обоснованной интерпретации.

Целью данной работы было изучение совокупного влияния состава простых полиэфиров и свободной поверхностной энергии контактирующей поверхности на параметры адгезионного взаимодействия.

Экспериментальная часть

Объектами исследования являлись простые полиэфиры полиоксиэтиленоксипропилен триоло – Лапролы, отличающиеся молекулярной массой и соотношением оксиалкиленовых блоков, производства ОАО «Нижекамскнефтехим» (рис.1). Они представляют собой продукты, полученные анионной сополимеризацией окисей этилена и пропилена,

с использованием в качестве “стартового вещества” глицерина, условная функциональность этих марок полиэфиров равна 3. Их основные свойства приведены в таблице 1.

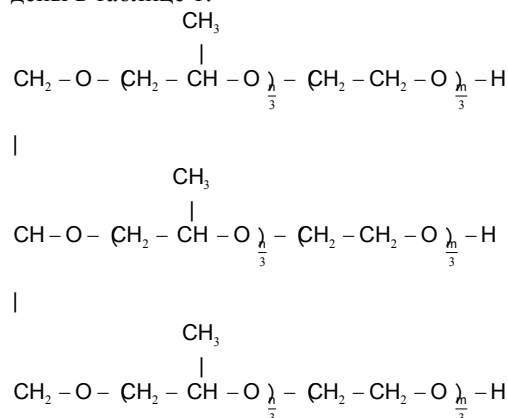


Рис. 1 - Структура простых трехфункциональных полиэфиров

Таблица 1 - Основные характеристики исследуемых полиэфиров

Полиэфир	m	n	Молекулярная масса	γ, мН/м
Лапрол 3003	0	51÷60	3000	33,1
Лапрол 3603	9÷12	51÷60	3600	34,1
Лапрол 4503	0	69÷81	4500	32,4
Лапрол 5003-2Б-10	10÷12	69÷81	5000	32,5

Смачивающая способность характеризовалась косинусом краевого угла смачивания ($\cos \Theta$), который определялся методом сидящей капли при помощи катетометра КМ-8, снабженного микрометрической насадкой. Капли жидкости наносились с помощью микрошприца. Для хорошей воспроизводимости опытов наносили не менее 7 капель одинаковых размеров так, чтобы их диаметр не превышал 2-3 мм. Все измерения проводились при $20 \pm 1^\circ\text{C}$. Свободная поверхностная энергия субстратов и ее составляющие определялись методом среднего геометрического на основании значений краевых углов смачивания поверхностей тестовыми жидкостями с использованием концепции Фоукса и уравнений Оуэнса-Вэнда [5-6]. В качестве тестовых жидкостей использовались свежеперегранные вода, глицерин, формамид, диметилформамид, диметилсульфоксид, йодистый метилен.

Поверхностное натяжение измерялось модифицированным методом втягивания стеклянной пластинки Вильгельми. Измерения проводились в термостатируемой ячейке при $20 \pm 1^\circ\text{C}$. Равновесное значение поверхностного натяжения определялось на основе анализа кинетических зависимостей. Точность измерения составляла 0,3%.

Обсуждение результатов

Структура исследуемых полиэфиров, как уже было отмечено выше, отличается соотношением оксиэтиленовых и оксипропиленовых блоков, которые обладают различной полярностью. Лапролы 3603 и 5003 2Б10 имеют в своем составе гидрофильные полярные оксиэтиленовые группы, что свидетельствует об их дифильности. Лапролы 3003 и 4503 имеют в своем составе только оксипропиленовые группы. Условно структуру исследуемых соединений можно представить на рис.2.

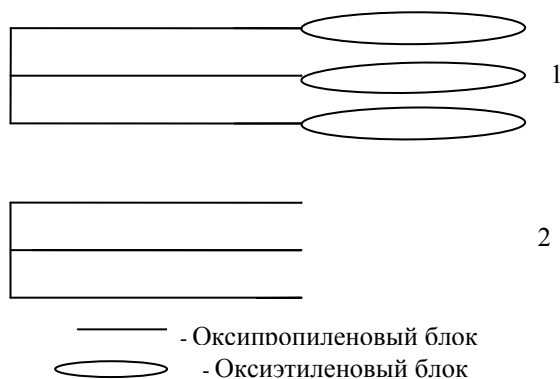


Рис. 2 - Схематическое изображение полярных и неполярных фрагментов в молекулах простых полиэфиров Лапрола 3003(1) и Лапрола 3603 (2)

Адгезионное взаимодействие жидкости с поверхностью твердой фазы определяется на основании результатов измерения равновесного поверхностного натяжения жидкости γ_L и краевого угла смачивания субстрата жидкой фазой по уравнению Юнга-Дюпре

$$W_a = \gamma_L (1 + \cos \Theta).$$

В связи с этим, нами были определены равновесные значения поверхностного натяжения на границе раздела полиэфир-воздух и краевые углы смачивания поверхностей различной природы полиэфирами. В качестве субстратов были выбраны поверхности, отличающиеся полярностью. Мы использовали практически важные поверхности стали Ст3 и облицовочной пленки АБС+ПВХ. Адгезия полиэфиров к этим поверхностям важна в производстве изделий из полужесткого пенополиуретана автомобильного назначения. Применялись также модельные поверхности стекла с высокой полярностью и эталон неполярной поверхности – политетрафторэтилен.

В некоторых работах полярность поверхности полимера x^p была охарактеризована отношением полярной составляющей свободной поверхностной энергии полимера к ее полной величине - $x^p = \gamma_s^p / \gamma_s$. [7,8]. Рассчитанные нами величины x^p на основе определенных экспериментально поверхностных энергетических характеристик субстратов приведены в табл.2. Из данных таблицы видно, что наибольшей полярностью поверхности обладает стекло, наименьшей - ПТФЭ (x^p меньше в 70 раз). Присутствие акриловых полярных групп несколько увеличивает полярность поверхности пленки АБС+ПВХ.

Анализ кинетических кривых смачивания различных поверхностей полиэфирами, по которым были определены равновесные значения $\cos \Theta$, показал, что определяющее влияние на смачивание оказывает материал субстрата. Данные, представленные на рис. 3 для одного из полиэфиров достаточно убедительно об этом свидетельствуют. Наибольшее смачивание отмечено для высокоэнергетических поверхностей стекла и металла, наименьшее – для неполярной поверхности политетрафторэтилена.

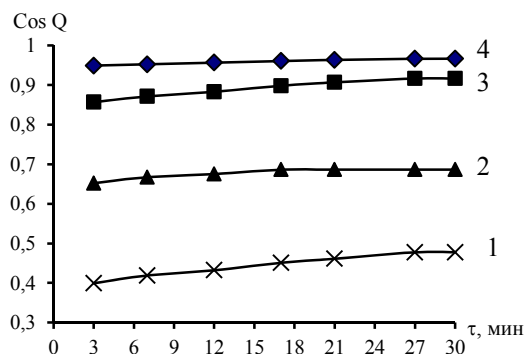


Рис. 3 – Кинетические кривые смачивания различных поверхностей олигоэфиром Л-5003-2Б-10: 1) ПТФЭ; 2) АБС+ПВХ; 3) Ст 3; 4) Стекло

Результаты показывают, что во взаимодействии, приводящем к межфазному контакту, принимают участие как оксиэтиленовые, так и оксипропиленовые группы полиэфиров – косинус краевого угла смачивания ($\cos \Theta$) положителен для всех объектов. Однако в количественном выражении есть различие между поведением полиэфиров на поверхности исследуемых субстратов. Введение в молекулу более полярных оксиэтиленовых групп приводит к ухудшению смачивания неполярной по-

верхности политетрафторэтилена и, наоборот, смачивание стекла возрастает.

Равновесное поверхностное натяжение полиэфиров, определенное методом втягивания стеклянной пластинки Вильгельми, приведено в табл.1. По полученным данным с использованием уравнения Юнга-Дюпре была рассчитана работа адгезии полиэфиров к различным субстратам (табл.2). Из данных таблицы следует, что высокая адгезия полиэфиров отмечена к поверхности стекла и металла, при этом объекты, имеющие полярную оксиэтиленовую цепь, имеют наибольшую адгезионную способность к этим субстратам. Если же рассматривать неполярную поверхность ПТФЭ, то адгезия к ней полиэфиров существенно ниже, однако полиэферы Л-3003 и Л-4503, которые имеют в своем составе только неполярные блоки, характеризуются более высокой адгезионной способностью.

Таблица 2 - Работа адгезии полиэфиров к твердым субстратам с различной полярностью поверхности

Поли- эфиры	Работа адгезии к субстратам W_a , мН/м			
	ПТФЭ $\chi^p=0,01$	Ст 3 $\chi^p=0,46$	АБС+ ПВХ пленка $\chi^p=0,11$	Стекло $\chi^p=0,72$
Л-3003	52,6	60,4	54,0	64,9
Л-3603	49,3	63,2	55,3	67,6
Л-4503	50,5	62,9	52,2	63,7
Л-5003- 2Б-10	48,0	63,3	54,8	63,9

При анализе механизма адгезионного взаимодействия полиэфиров с субстратами, имеющими полярные группы на поверхности, можно предположить, что имеет место донорно-акцепторное взаимодействие оксиэтиленовых групп (основных) и функциональных групп в поверхностном слое, например, силанольных (кислотных) в случае стекла. Это приводит к изменению ориентации молекул полиэфира в контактом к поверхности слое, что может увеличивать интенсивность межфазного взаимодействия. По современным представлениям именно кислото-основное межфазное взаимодействие определяет прочность адгезионного соединения [9]. Возможные варианты пространственного рас-

положения молекул контактирующей жидкой фазы в приповерхностном слое показаны на рис.4.

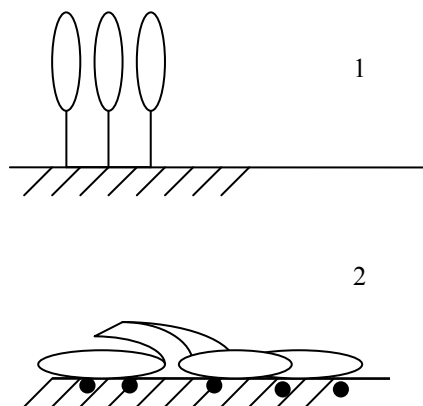


Рис. 4 - Ориентация молекул полиэфиров, содержащих полярные оксиэтиленовые блоки на поверхности ПТФЭ (1) и стекла (2)

По полученным данным можно сделать вывод, что полиэферы недостаточно хорошо смачивают низкоэнергетические поверхности, что является препятствием при получении прочных адгезионных соединений, и необходим направленный поиск добавок для регулирования смачивания и адгезионного взаимодействия

Литература

1. Э. Кинлок, Адгезия и адгезивы: Наука и технология: Пер с англ. – Мир, Москва, 1991. 484 с.
2. С.А.Богданова, А.О.Эбель, М.В. Слобожанинова, В.П. Барабанов, Бутлеровские сообщения, 3, 9, 25–28 (2002)
3. А.О. Эбель, С.А. Богданова, В.П. Барабанов, В матер. юбилейной научно - метод. Конф. «Ш Кирпичниковские чтения», Казань, КГТУ, 2003. С. 283–284.
4. В.П. Барабанов, С.А. Богданова, Вестник Казанского технологического университета, 4, 7-25(2010).
5. F.M. Fowkes, J. Phys. Chem., 67, 12, 2538–2544 (1963).
6. D.K. Owens, R.C. Wendt, J. Appl. Polymer Sci, 13, 8, 1740–1748(1969).
7. B.R. Vijayendran, J. Appl. Polym. Sci, 23, 3, 733–742(1979)
8. Н.В. Саутина. Дис. канд. хим. наук, КГТУ, Казань, 2009. 195 с.
9. И.А. Старостина, О.В.Стоянов, Кислотно-основные взаимодействия и адгезия в металл-полимерных системах. КГТУ, Казань, 2010.195 с.

© С. А. Богданова - к.х.н., доц. каф. физической и коллоидной химии КНИТУ, polyswet@mail.ru А. О. Эбель - к.х.н., доц. той же кафедры, annaebel@mail.ru; Б. И. Измайлов – доц. каф. дизайна КНИТУ, boris.izmailov@mail.ru; В. П. Барабанов – д.х.н., проф. каф. физической и коллоидной химии КНИТУ.