

Введение Простые трехфункциональные полиэфирные – продукты взаимодействия оксидов алкиленов с глицерином используются в производстве адгезивов, герметиков, клеев, газонаполненных полимеров. В процессе формирования межфазного контакта при нанесении композиций, содержащих полиэфирные, 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 полиэфирные полиоксиэтиленоксипропилентриолы - 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

Поли-эфир	m	n	Молекулярная масса g	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 ($\cos Q$), 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-Вэндта [5-6]. В качестве тестовых жидкостей использовались свежеперегнанные вода, глицерин,

формами, 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 полиэфиром. В качестве субстратов были выбраны поверхности, отличающиеся полярностью. Мы использовали практически важные поверхности стали Ст3 и облицовочной пленки АВС+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 χ_r была охарактеризована отношением полярной составляющей свободной поверхностной энергии полимера к ее полной величине - $\chi_r = g_{sp}/g_s$. [7,8]. Рассчитанные нами величины χ_r на основе определенных экспериментально поверхностных энергетических характеристик субстратов приведены в табл.2. Из данных таблицы видно, что наибольшей полярностью поверхности обладает стекло, наименьшей - ПТФЭ (χ_r меньше в 70 раз). Присутствие акриловых полярных групп несколько увеличивает полярность поверхности пленки АВС+ПВХ. 1 2 3 4 Анализ кинетических кривых смачивания различных поверхностей полиэфиром, по которым были определены равновесные значения $\cos Q$, 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 ($\cos Q$) 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 поверхности 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

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