

С. С. ВОЮЦКИЙ и В. М. ЗАМАЗИИ

ИССЛЕДОВАНИЕ САМОСЛИПАНИЯ (АУТОГЕЗИИ) ПОЛИИЗОБУТИЛЕНА

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 5 IX 1951)

Согласно нашим представлениям ⁽¹⁾, аутогезия высокомолекулярных веществ обусловлена диффузией сегментов цепочечных молекул из одного слоя вещества в другой слой этого же вещества, приведенный с первым в контакт. Это заключение было сделано нами на основании общеизвестных фактов и современных представлений о природе высокомолекулярных веществ. В настоящей работе сделана попытка экспериментального подтверждения диффузионной теории аутогезии.

Для исследования аутогезии был взят полиизобутилен с молекулярным весом 150 000. Полиизобутилен в качестве объекта исследования был выбран потому, что в молекулах полиизобутилена отсутствует двойная связь, что делает их достаточно устойчивыми к окислению при обычной температуре.

Аутогезионная прочность характеризовалась усилием, необходимым для расслаивания двух сдублированных полос из ткани, на которых перед дублированием был нанесен полимер из раствора. В качестве основы для изготовления склеек, подвергавшихся расслаиванию при определении аутогезии полиизобутилена, брались полоски неаппретированной хлопчатобумажной технической ткани с гладкой поверхностью. Рабочая длина образца всегда равнялась 10 см, ширина образца обычно составляла 5 см. Полиизобутилен наносился на образцы в виде 6—7,5% раствора. Раствор полиизобутилена изготовлялся из легколетучей фракции авиационного бензина, не дававшей при высушивании сухого остатка. По весу абсолютно-сухой исходной ткани и весу покрытого полимером материала после его высушивания устанавливалось количество полиизобутилена в граммах, приходящееся на 1 см² поверхности образца.

Дублирование вполне высохших образцов производилось путем складывания их покрытыми полиизобутиленом поверхностями внутрь и выдерживания полученной склейки под прямоугольной металлической пластинкой размером 5 × 10 см известного веса с грузом при определенной температуре в течение определенного времени.

Расслаивание образцов производилось на специальном динамометре, сконструированном в ЦНИКЗ'е. Скорость расслаивания регулировалась путем изменения числа оборотов маховичка в единицу времени. Самопишущее устройство позволяло снимать диаграмму расслаивающего усилия — длина образца, из которой можно вычислить аутогезионную прочность в Г/см.

При определении аутогезии всегда тщательно контролировался характер поверхности расслаиваемых образцов. Использовались результаты

тех определений, в которых покрытая полимером поверхность образцов после расслаивания была вполне гладкой. Последнее указывало на то, что расслаивание происходило по месту контакта обоих слоев полимера и что определялась именно аутогезия.

Уже первые экспериментальные данные показали, что с увеличением скорости расслаивания сопротивление расслаиванию увеличивается, причем кривые носят явно выраженный параболический характер. В дальнейшем, для исключения влияния на экспериментальные результаты скорости расслаивания, расслаивание производилось всегда с одной и той же условной скоростью 0,27 см/сек.

Поскольку было обнаружено, что сопротивление расслаиванию зависит от толщины слоя полимера, нанесенного на ткань, эта зависимость



Рис. 1. Влияние на сопротивление расслаиванию количества полимера, нанесенного на ткань

полимера, приходящегося на 1 см², сопротивление расслаиванию сначала возрастает, а затем, когда количество полиизобутилена достигнет примерно 0,025 г/см², остается постоянным. Это указывает на то, что при таком нанесении подкладка уже не влияет на аутогезию. В дальнейшем все опыты проводились с образцами, на 1 см² которых было нанесено не менее 0,025 г полимера.

Представляло интерес выяснить, изменяется ли аутогезия при многократном дублировании и расслаивании одного и того же образца. Для этого полоски ткани с нанесенным на них полиизобутиленом дублировались как обычно, выдерживались в течение 5 мин. под грузом, расслаивались на динамометре, снова дублировались и т. д., до 10 раз. В остальном условия

опыта были теми же, что и в предыдущей серии. Результаты показали, что при последовательных многократных расслаиваниях покрытая полимером поверхность образца после расслаивания остается гладкой, а график сопротивления расслаиванию — длина образца имеет одну и ту же форму. Это подтверждает, что расслаивание идет по месту первоначального контакта и указывает на воспроизводимость и показательность определения аутогезионной прочности.

Далее были поставлены опыты по выяснению влияния на аутогезионную прочность времени контакта. Давление во время контакта в этих опытах составляло 0,04 кГ/см², температура дублирования и расслаивания 22°. Результаты определения приведены в виде графиков на рис. 2.

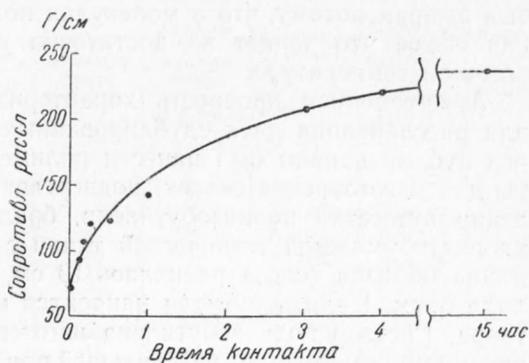


Рис. 2. Влияние на сопротивление расслаиванию времени контакта

Как можно видеть, сопротивление расслаиванию с увеличением времени контакта возрастает по параболической кривой.

С целью выяснения влияния на аутогезионную прочность давления, обуславливающего контакт поверхности полимера, были поставлены опыты, в которых варьировалось давление при выдерживании склейки под грузом. Время контакта составляло 5 мин., температура 22°. Полученные

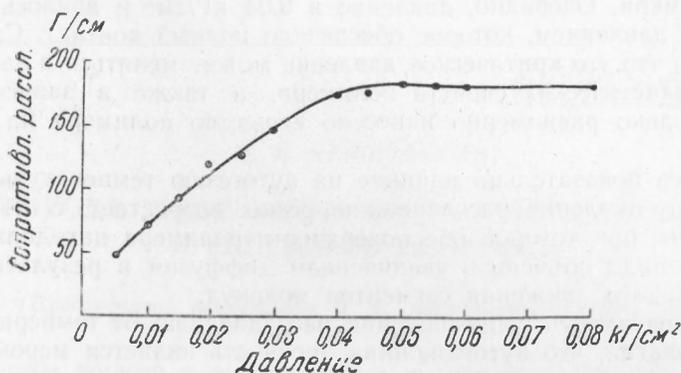


Рис. 3. Влияние на сопротивление расслаиванию давления, обуславливавшего контакт образцов

данные приведены в виде графиков на рис. 3. Как можно видеть, сопротивление расслаиванию увеличивается с увеличением давления до 0,04 кГ/см², а затем при дальнейшем повышении давления остается постоянным.

Наконец, для выяснения влияния на аутогезионную прочность температуры были поставлены опыты, в которых варьировалась температура, при которой склейка выдерживалась под грузом. Это осуществлялось простым выдерживанием склеек в термостате с нужной температурой. После выдерживания в течение 5 мин. в термостате под давлением 0,04 кГ/см² склейки охлаждались, выдерживались в течение 30 мин. при комнатной температуре и только тогда подвергались расслаиванию. В виде графика результаты расслаивания образцов приведены на рис. 4. Как можно видеть, сопротивление расслаиванию с повышением температуры контакта возрастает по кривой, имеющей экспоненциальный характер. Важно отметить, что образцы, дублированные при температуре 100° и выше, расслоить не удалось, так как расслаивающая нагрузка превышала предельную нагрузку динамометра.

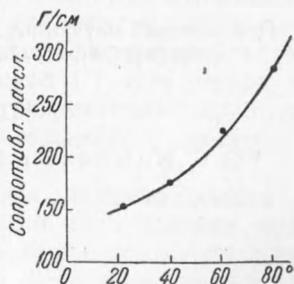


Рис. 4. Влияние на сопротивление расслаиванию температуры дублирования

Результаты вышеописанных экспериментов полностью подтверждают высказанное нами ранее мнение о том, что аутогезия имеет диффузионный характер.

Возрастание сопротивления расслаиванию с увеличением скорости расслаивания вполне понятно с этой точки зрения, так как для того, чтобы длинноцепочечные молекулы двух расслаиваемых слоев полимера распутались и разъединились, необходимо известное время.

Увеличение сопротивления расслаиванию с возрастанием времени контакта по параболической кривой также говорит о том, что аутогезия имеет диффузионную природу. Можно полагать, что в пределе, при больших временах контакта сопротивление расслаиванию должно до-

стигнуть значений раздираания самого полиизобутилена. К сожалению, чтобы экспериментально подтвердить это предположение, необходимо определить сопротивление раздираанию самого полиизобутилена, что вследствие его текучести сделать трудно.

Повышение давления системы не может увеличить скорости диффузии. Это, как мы видели, и подтверждается опытом. Некоторое давление необходимо в этом случае лишь для приведения в контакт обоих слоев полимера. Очевидно, давление в 0,04 кГ/см² и явилось в нашем случае тем давлением, которое обеспечило полный контакт. Само собой разумеется, что это критическое давление может меняться в зависимости от эласто-пластических свойств полимера, а также в зависимости от того, насколько равномерно нанесено вещество полимера на тканевую основу.

Наиболее показательно влияние на аутогезию температуры. Как мы видели, сопротивление расслаиванию резко возрастает с повышением температуры, при которой обе поверхности полимера находились в контакте. Это надо объяснить увеличением диффузии в результате увеличения теплового движения сегментов молекул.

Зная зависимость сопротивления расслаиванию от температуры контакта и полагая, что аутогезионная прочность является мерой того, насколько глубоко произошла взаимная диффузия сегментов длинноцепочечных молекул за время контакта, нетрудно подсчитать и энергию активации аутогезии, пользуясь известным уравнением Аррениуса:

$$p = p_0 e^{-E/RT},$$

где p — сопротивление расслаиванию склейки, p_0 — константа, E — энергия активации процесса, R — газовая постоянная и T — абсолютная температура.

Соответствующее значение E , вычисленное по данным рис. 4, равно 2800 кал. Величина эта характерна для энергии активации диффузионных процессов.

Центральный научно-исследовательский
институт кожаменителей

Поступило
28 VI 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. С. Воюцкий и Ю. Л. Марголина, Усп. хим., 18, 449 (1949)..