

## О ПРИВИВКЕ ПОЛИМЕРОВ К ТВЕРДЫМ ПОВЕРХНОСТИЯМ

### I. ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ СО СТЕКЛОМ ПО ИНФРАКРАСНЫМ СПЕКТРАМ ПОГЛОЩЕНИЯ

*Л. И. Голубенкова, А. Н. Шабадаш, С. Н. Никонова,  
М. С. Акутин*

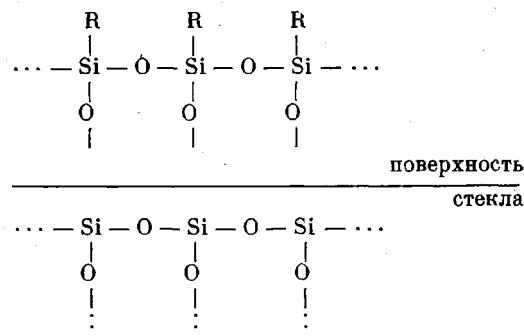
В последнее время появились сообщения [1], в которых рассматриваются вопросы прививки органических соединений к неорганическим твердым поверхностям. Методы получения таких продуктов основываются главным образом на полимеризации мономера на свежеобразованных поверхностях. Твердые неорганические материалы (кварц, кремнезем, силикагель, графит и др.) диспергируют в вибромельницах в присутствии мономеров и в результате механической деструкции на поверхности твердого продукта образуются активные центры, вызывающие химическую прививку полимера. Кроме того, органические соединения можно привить к твердым неорганическим поверхностям при непосредственном химическом взаимодействии реакционноспособных групп. Этот метод может быть использован при изготовлении стеклопластиков.

Стеклопластики в настоящее время приобретают все большее значение как конструкционный материал. К ним предъявляются высокие требования в отношении физико-механических показателей. Эти показатели в значительной степени обусловливаются характером взаимодействия между стеклом, применяемым в качестве наполнителя, и связующим. Для изготовления стеклопластиков с оптимальными свойствами желательно, чтобы связующее и наполнитель работали как единое целое, т. е. были связаны между собой прочными химическими связями.

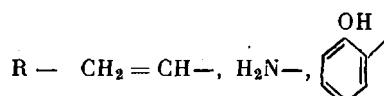
Поскольку многие смолы имеют недостаточную адгезию к стеклу, поверхность стеклянных волокон и тканей, применяемых для изготовления стеклопластиков, обрабатывают специальными соединениями, облегчающими взаимодействие между смолами и стеклом. В качестве таких веществ чаще всего применяют комплексное соединение хлористого хрома и метакриловой кислоты (волан) и различные кремнийорганические соединения [2, 3].

Кремнийорганические промежуточные слои, наносимые на поверхность стекловолокна, содержат в своем составе реакционные группы ( $-\text{OH}$ ,  $-\text{Cl}$ ), способные взаимодействовать с поверхностными гидроксилами стекла; кроме того, в них имеются функциональные группы, обеспечивающие последующее взаимодействие со смолой (винильная, аллильная, аминогруппа, фенильная и др. [3]). Единого мнения о механизме взаимодействия силоксановых соединений со стеклом и связующим в настоящее время не существует. Одни исследователи [4, 5] предполагают, что кремнийорганическое соединение связывается прочными химическими связями

с поверхностью стекла по следующей схеме:



где



и другие группы.

В дальнейшем реакционноспособные группы, закрепленные на поверхности стекла, при высоких температурах реагируют с соответствующим связующим.

Другие исследователи придерживаются того мнения, что никакого химического взаимодействия между кремнийорганическим соединением и поверхностью стекла не происходит; при обработке поверхности стекла кремнийорганическими веществами облегчается смачивание ее смолой, т. е. при этом происходит гидрофобизация поверхности стекла. Взаимодействие кремнийорганических соединений с поверхностью стекла обусловлено адсорбционными силами физического характера [6].

Применяемые до настоящего времени методы, основанные на сравнении физико-механических показателей стеклопластиков, изготовленных с использованием тканей, обработанных и необработанных кремнийорганическими соединениями, не позволяют непосредственно определить происходит ли образование химических связей при обработке поверхности стекла кремнийорганическими соединениями.

Целью данной работы является попытка выяснения при помощи ИК-спектров поглощения характера связей, возникающих при обработке поверхности стекла различными кремнийорганическими соединениями. Исследование проводили на микропористом стекле. Микропористое стекло представляет собой стеклообразный кремнезем с сильно развитой поверхностью (порядка  $20-25 \text{ m}^2/\text{g}$ ), которая образуется в результате специальной термохимической обработки [7]. Работа на микропористом стекле была вызвана тем, что даже тонкоизмельченный стеклянный порошок с размером частиц, меньшим  $44 \mu$ , имеет поверхность около  $0,7 \text{ m}^2/\text{g}$  [8], недостаточную для того, чтобы спектральным методом обнаружить прививку кремнийорганических веществ к поверхности стекла.

Спектроскопическим исследованием характера связей, возникающих между гидроксилами поверхности микропористого стекла и различными веществами, занимался ряд авторов. Было установлено, что при выдержке микропористого стекла в течение 3 час. при  $550^\circ$  в вакууме на поверхности стекла остаются лишь гидроксили, химически связанные с основным скелетом стекла. При действии на обработанное таким образом микропористое стекло пиридином или анилином происходит химическая реакция [9, 10]. Обработка микропористого стекла, предварительно выдержанного при  $450^\circ$  в вакууме для удаления адсорбированной воды, метиловым спиртом приводит к полной замене поверхностных гидроксильных групп стекла метильными [11]. Однако результаты этих работ не могли быть нами использованы, так как на поверхности стекла, применяемого для изготовления стеклопластиков, всегда имеется адсорбированная вода [12].

Поэтому в наших опытах образцы микропористого стекла не подвергались предварительной термической обработке.

Микропористое стекло не является точным аналогом стекла, применяемого для изготовления стекловолокна, так как в нем отсутствуют ионы металлов, но поскольку основной составной частью любого стекла является кремнезем, мы считали возможным закономерности, полученные на микропористом стекле, перенести на обычные стекла.

В качестве промежуточных слоев при производстве стеклопластиков обычно используются либо хлорпроизводные силанов (винилтрихлорсилан, диметилдихлорсилан и др.), либо силанолы, образующиеся в результате омыления алcoxисиланов (винилтриэтоксисилана, диаллилдиэтоксисилана и др.). Чаще всего применяемые кремнийорганические соединения содержат в молекуле три реакционноспособные группы; соединения при нагревании способны конденсироваться с образованием пространственной сетки. В результате этого кремнийорганическое вещество переходит в неплавкое и нерастворимое состояние и после экстракции обработанного стекла растворителем нельзя с уверенностью сказать происходит ли взаимодействие кремнийорганического соединения со стеклом или образовавшуюся пленку не удается удалить с поверхности стекла из-за потери ею растворимости вследствие структурирования.

В связи с этим целесообразно поверхность микропористого стекла обрабатывать кремнийорганическими соединениями, содержащими в молекуле одну или две функциональные группы, и, следовательно, не способными образовывать нерастворимые продукты. В качестве таких модельных веществ были выбраны триметилхлорсилан и триметилсиланол. Триметилхлорсилан легко гидролизуется и переходит в триметилсиланол; последний может конденсироваться с образованием гексаметилдисилоксана, растворимого в спиртах, углеводородах и галоидопроизводных. Таким образом, в данном случае не могут образоваться нерастворимые продукты.

### Экспериментальная часть

Исследования проводили на пластинах микропористого стекла толщиной 0,4–0,5 мм с диаметром пор 1000–1200 Å<sup>\*</sup>; поверхность такого стекла составляет около 20 м<sup>2</sup>/г. Образцы стекла выдерживали в течение 24 час. в соответствующем кремнийорганическом соединении, а затем отмывали в аппарате Сокслета растворителем (четыреххлористым углеродом, этиловым спиртом, эфиром). После такой обработки образцы устанавливали перед входной щелью спектрометра и производили регистрацию спектра поглощения.

Как показали наши исследования, ИК-спектр пластиинки микропористого стекла, обработанной растворителем (четыреххлористым углеродом, этиловым спиртом, эфиром), не отличается от спектра исходного стекла. В случае же, когда происходит химическое взаимодействие кремнийорганического вещества с поверхностью стекла, в спектре образца должна появиться новая полоса, характерная для привитой группы.

Спектры снимали на ИК-спектрометре фирмы Хильгер Н-800 с призмой из LiF в диапазоне от 2600 до 4000 см<sup>-1</sup>. Ширина щели — 0,2 мм.

Оптическую плотность D полосы поглощения привитой химической группы подсчитывали по методу основной линии [13].

### Обсуждение результатов

Обработка стекла триметилхлорсиланом ((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiCl). На рис. 1, а, б и в приведены ИК-спектры поглощения в области 2600–4000 см<sup>-1</sup>: триметилхлорсилана, исходного микропористого стекла и микропористого стекла, обработанного триметилхлорсиланом и отмытого в течение 6 час. четыреххлористым углеродом. Широкая полоса в области 3000–3800 см<sup>-1</sup> соответствует колебаниям гидроксильных групп, связанных водородной связью; полосы 2892 и 2965 см<sup>-1</sup> характерны для валентных колебаний метильных групп; полоса 2760 см<sup>-1</sup> может быть от-

\* Авторы выражают благодарность О. С. Молчановой за предоставление образцов микропористого стекла.

несена к поглощению тетраэдрических групп  $(\text{SiO}_2)_n$  структуры микропористого стекла [14].

Из рис. 1 видно, что при обработке микропористого стекла триметилхлорсиланом и последующей отмытке\* в спектре стекла появляются две полосы поглощения —  $2892$  и  $2965 \text{ cm}^{-1}$ , характерные для метильной группы. Оптическая плотность полосы  $2965 \text{ cm}^{-1}$  равна  $0,210$ .

Поскольку, как уже указывалось, триметилхлорсилан легко гидролизуется, а образующийся триметилсиланол не растворяется в четыреххлористом углероде, для удаления возможных остатков триметилсиланола

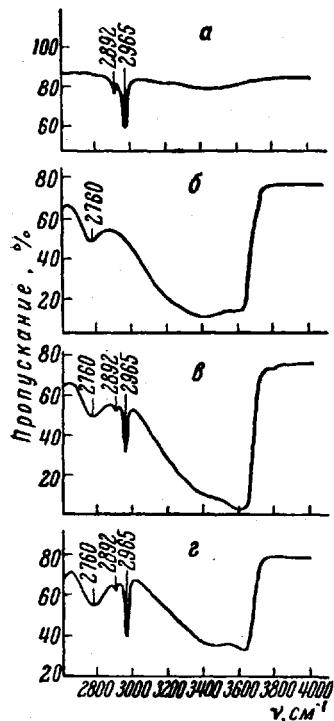


Рис. 1

Рис. 1. ИК-спектры поглощения триметилхлорсилана (а); исходного микропористого стекла (б); микропористого стекла, обработанного триметилхлорсиланом и отмытого в течение 6 ч. четыреххлористым углеродом (в); микропористого стекла, обработанного триметилхлорсиланом, отмытого четыреххлористым углеродом и прогретого при  $200^\circ$  в течение 2 ч. в вакууме ( $0,1 \text{ мм}$ ) (г)

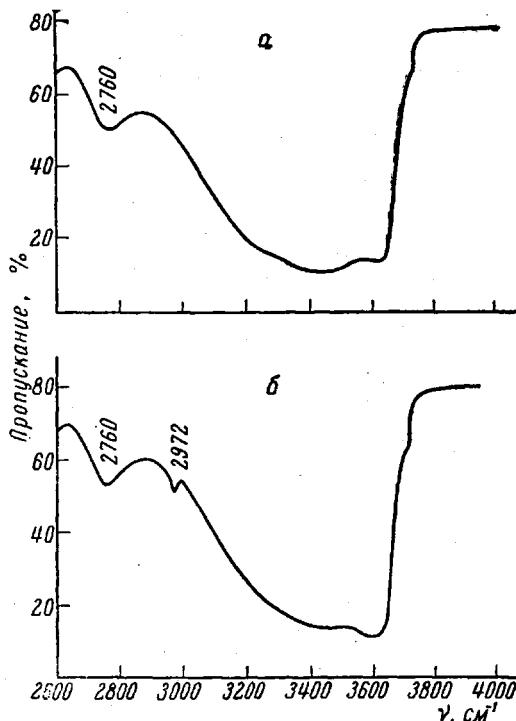


Рис. 2

Рис. 2. ИК-спектры поглощения микропористого стекла (а); микропористого стекла, обработанного триметилхлорметаном и отмытого этиловым спиртом (б)

обработанное триметилхлорсиланом стекло дополнитель но промывали этиловым спиртом в течение 20 час. После такой обработки интенсивность полосы  $2965 \text{ cm}^{-1}$  не изменилась ( $D = 0,210$ ).

Обработка микропористого стекла в течение 2 час. при температуре кипения триметилхлорсилана ( $57^\circ$ ) не приводит к увеличению количества привитых метильных групп, так как интенсивность полосы остается такой же, как и в случае обработки при комнатной температуре. Термическая обработка микропористого стекла, подвергнутого действию триметилхлорсилана, при  $200^\circ$  в течение 2 час. в вакууме ( $0,1 \text{ мм}$ ) также не изменила интенсивности полосы  $2965 \text{ cm}^{-1}$  (рис. 1, г).

Так как на поверхности стекла всегда имеется довольно толстая водная пленка, а винилтрихлорсилан легко реагирует с влагой, адсорбированной на его поверхности [15, 16], можно считать, что и в случае триме-

\* Увеличение времени отмытки обработанного стекла до 30 час. не изменяет интенсивности полосы  $2965 \text{ cm}^{-1}$ .

тилхлорсилана сначала происходит его взаимодействие с водой, адсорбированной на поверхности стекла, с образованием триметилсиланола. Во второй стадии протекает реакция между образовавшимся триметилсиланолом и поверхностными гидроксильными группами стекла с возникновением прочной химической связи.

Для выяснения специфичности действия кремнийорганических соединений на стекло образец микропористого стекла был обработан аналогом триметилхлорсилана — триметилхлорметаном ( $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$ ). Обработку проводили в тех же условиях, что и в случае триметилхлорсилана.

На рис. 2 приведены ИК-спектры поглощения исходного микропористого стекла (а); микропористого стекла, обработанного триметилхлорметаном при комнатной температуре и отмытого этиловым спиртом в течение 6 час. (б).

Как видно из рис. 2, в спектре микропористого стекла после обработки триметилхлорметаном появляется слабая полоса  $2972 \text{ см}^{-1}$ , характерная для валентных колебаний метильных групп. В случае обработки стекла при температуре кипения триметилхлорметана ( $51^\circ$ ) полоса несколько увеличивается. По-видимому, при этом происходит в

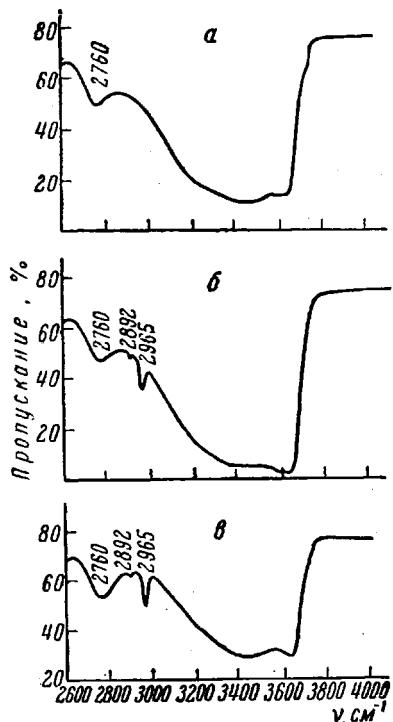
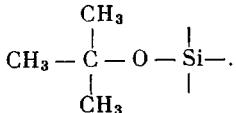


Рис. 2. ИК-спектры поглощения микропористого стекла (а); микропористого стекла, обработанного триметилхлорметаном и отмытого эфиром (б); микропористого стекла, обработанного триметилхлорметаном, отмытого эфиром и нагреватого в течение 2 час. при  $200^\circ$  в вакууме 0,1 мм (в)

незначительной степени взаимодействие триметилхлорметана с гидроксилами стекла с образованием на его поверхности групп



Как известно, связь  $-\text{C} - \text{O} - \text{Si}-$  легко гидролизуется. Действитель-

но, в спектре микропористого стекла, обработанного триметилхлорметаном и затем выдержанного в течение 20 час. в 0,5%-ном растворе аммиака, полоса  $2972 \text{ см}^{-1}$  полностью исчезает. При тех же условиях в микропористом стекле, обработанном триметилхлорсиланом, интенсивность полосы, характерной для метильных групп, не изменилась. Это указывает на то, что при обработке стекла триметилхлорметаном образуется связь, которая легко гидролизуется. В случае же обработки стекла триметилхлорсиланом образуется более прочная связь, не подверженная гидролизу.

Обработка стекла триметилсиланолом ( $(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$ ). На рис. 3 приведены ИК-спектры поглощения микропористого стекла (а); микропористого стекла, обработанного триметилсиланолом и отмытого эфиром в аппарате Сокслета в течение 6 час. (б); микропористого стекла, обработанного триметилсиланолом, отмытого эфиром и нагреватого в течение 2 час. при  $200^\circ$  в вакууме (0,1 мм) (в).

Как видно из рис. 3, в спектре микропористого стекла, обработанного триметилсиланолом, как и в случае обработки триметилхлорсиланом, появляются полосы 2892 и  $2965 \text{ см}^{-1}$ , характерные для метильных групп. Таким образом, уже на ходу между микропористым стеклом и триметилсиланолом образуется прочная связь, которую не удается разрушить ни при действии растворителей\*, ни при прогревании в вакууме.

Однако в данном случае полоса  $2965 \text{ см}^{-1}$  оказывается менее интенсивной ( $D = 0,100$ ), чем в случае обработки стекла триметилхлорсиланом ( $D = 0,210$ ); это указывает на то, что последний является более реакционноспособным.

Микропористое стекло было обработано аналогом триметилсиланола — триметилкарбинолом ( $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ ) как на ходу, так и при температуре кипения ( $82^\circ$ ). Ни в первом, ни во втором случае не происходит присоединения триметилкарбинола к поверхности стекла.

### Выводы

1. При обработке микропористого стекла триметилхлорсиланом образуется прочная химическая связь, которая не разрушается ни под действием растворителей, ни при нагревании в вакууме, ни при гидролизе. Интенсивность полосы  $2965 \text{ см}^{-1}$ , характерной для колебаний метильной группы, в спектре микропористого стекла, обработанного триметилхлорсиланом, остается во всех случаях одинаковой.

2. При действии на микропористое стекло триметилхлорметана в его спектре появляется слабая полоса, характерная для метильной группы.

Образующаяся в результате этой реакции  $\text{C}—\text{O}—\text{Si}$  — связь легко гидролизуется. После обработки микропористого стекла, подвергнутого действию триметилхлорметана, 0,5%-ным раствором аммиака в его спектре эта полоса полностью исчезает.

3. Триметилсиланол, так же как и триметилхлорсилан, взаимодействует с гидроксильными группами поверхности стекла с образованием химической связи. Однако интенсивность полос, характерных для метильных групп, в случае обработки триметилсиланолом оказывается в 2 раза меньшей, чем в спектре образцов, обработанных триметилхлорсиланом.

4. Триметилкарбинол не взаимодействует с поверхностными гидроксильными группами ни на ходу, ни при температуре кипения.

5. При нанесении кремнийорганических соединений на поверхность стекловолокна при изготовлении стеклопластиков между этими соединениями и гидроксильными группами поверхности стекла образуется химическая связь. Поскольку кремнийорганические соединения, наносимые на поверхность стекла, содержат функциональные группы, способные взаимодействовать со смолой, то через кремнийорганический промежуточный слой стеклянный наполнитель может быть связан химическими связями со связующим.

Научно-исследовательский институт  
пластических масс

Поступила в редакцию  
25 V 1961

### ЛИТЕРАТУРА

1. М. С. Акутип, Pl. Inst. Trans., 28, 216, 1960.
2. Стеклопластики, под ред. Ф. Моргана, Изд. ин. лит., М., 1961.
3. A. Wende, W. Moebes, Plaste und Kautschuk, N 7, 338, 1960.
4. I. E. Butzler, Adhesives Age, № 6, 39, 1959; № 7, 28, 1959.
5. W. Hinz, G. Sollow, Silikattechnik, № 5, 178, 1957.
6. F. N. Mc. Garry, Plast. Technology, 5, 44, 1959.
7. И. В. Гребенщикова, О. С. Молчанова, Ж. общ. химии, 12, 588 1942.

\* Кроме эфира, микропористое стекло, обработанное триметилсиланолом, промывали этиловым спиртом.

8. R. R. Stromberg, A. R. Quasins, S. D. Toner, M. S. Parker. J. Res. Natl. Bur. Standards, 6, 71, 1959.
9. Н. Г. Ярославский, А. Н. Теренин, Докл. АН СССР, 66, 885, 1949.
10. Н. Г. Ярославский, Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел (Труды совещания 25—29.IV.1951), Изд. АН СССР, 1953, стр. 153.
11. А. Н. Сидоров, Материалы X Всесоюзного совещания по спектроскопии. I. Молекулярная спектроскопия, 1957, стр. 167.
12. K. A. F. Schmidt, Kunststoff Rundschau, 7, 83, 1960.
13. Ж. Леконг, Инфракрасные излучения, Физматгиз, М., 1958, стр. 348.
14. В. А. Никитич, А. Н. Сидоров, А. В. Каракин, Ж. физ. химии, 20, 115, 1956.
15. B. M. Vandebilt, Mod. Plast., 37, 125, 1959.
16. B. M. Vandebilt, I. P. Simko, Mod. Plast., 38, 135, 1960.

### GRAFTING OF POLYMERS ONTO SOLID SURFACES.

#### I. INFRARED STUDY OF THE INTERACTION BETWEEN ORGANOSILICON COMPOUNDS AND GLASS

*L. I. Golubenkova, A. N. Shabadash, S. N. Nikonova, M. S. Akutin*

#### S u m m a r y

The infrared absorption spectra of microporous glass treated with trimethylchlorosilane, trimethylsilane, trimethylchloromethane and trimethylcarbinol have been investigated. Treatment of the glass with trimethylchlorosilane and trimethylsilane leads to chemical bonding and the 2892 and 2965  $\text{cm}^{-1}$  methyl stretching frequencies appear in the spectrum of the glass. The resultant bond is not destroyed by solvents, or by heating in vacuum or hydrolysis. The chlorine derivatives of organosilicon compounds are more active than the hydroxyl derivatives, the 2965  $\text{cm}^{-1}$  band being twice as strong on treatment of the glass with trimethylchlorosilane than with trimethylsilane. Trimethylchloromethane reacts with microporous glass only to a slight extent and trimethylcarbinol does not attach to the glass surface at all.