

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИМЕРОВ С НАПОЛНИТЕЛЯМИ

**V. ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ НАНЕСЕНИЯ ПОЛИМЕРА НА СТЕКЛОВОЛОКНО
И СПОСОБА ОБРАБОТКИ СТЕКЛОВОЛОКНА НА СВОЙСТВА ПОЛИМЕРА**

T. Э. Липатова, B. A. Будникова, Ю. С. Липатов

В настоящее время достаточно убедительно показано, что характер обработки стеклянной поверхности оказывает существенное влияние на адгезию различных полимеров к этой поверхности [1, 2, 3]. Взаимодействие поверхности стекла с полимером зависит от существующего на поверхности стекла слоя сорбированной влаги, который с трудом удаляется в вакууме при нагревании до 400—500°. Толщина слоя влаги достигает величины порядка сотен ангстрем [4]. Исследованием ИК-спектров стекол [5] было показано, что молекулы воды связаны с поверхностью химической связью. Для придания поверхности стекла гидрофобных свойств был предложен метод обработки стекловолокна различными гидрофобизирующими веществами [6], что в ряде случаев снижает адгезию некоторых связующих к стеклонаполнителю. Наиболее сильное взаимодействие полимера со стеклянной поверхностью будет, очевидно, иметь место в случае образования химической связи между полимером и стеклом. Предполагается [3], что такая связь осуществляется в результате аппретирования стекловолокна, хотя и высказывалось мнение о том, что аппретирование не приводит к образованию химической связи [7] и что его роль сводится к улучшению условий смачивания стекла связующим.

Изменение адгезии в результате указанных способов обработки стеклянного волокна определяется изменением природы молекулярных сил, действующих на границе раздела полимер — поверхность стеклянного волокна. Дерягиным и Кротовой [8] было высказано предположение о том, что изменение прочности адгезионной связи обусловлено изменением механических свойств полимера в тонком слое. За исключением указанной работы, где для изучения структуры тонких слоев авторами был применен рентгенографический метод, нам неизвестны какие-либо обстоятельные работы, посвященные изучению этого вопроса. Между тем, для понимания механизма усиливающего действия необходимо детальное исследование структуры тонких поверхностных слоев полимера физико-химическими методами. На существенные изменения некоторых физико-химических свойств поверхностных пленок полимера указывают данные работы [9].

Целью настоящей работы являлось исследование формирования полимерной пленки в ходе полимеризации мономера в присутствии стекловолокна, поверхность которого обрабатывалась различными способами. Нами было сделано предположение о том, что если сорбированную поверхность воду заменить перекисью водорода, то будут созданы благоприятные условия для формирования пленки полимера при полимеризации мономера под влиянием перекиси.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования было взято малощелочное стекловолокно и стирол. Стекловолокно обрабатывали при температуре 300° в течение 3 час. для выживания замасливателя. Волокно наматывали на стеклянные рамки размером 10 ×

$\times 25$ мм. Для каждого опыта использовали навеску стекла порядка 0,1 г. Стирол подвергали обычной очистке от альдегидов и перегоняли в вакууме. Для каждого опыта брали свежеперегнанный на холода в вакууме стирол. Перекись водорода готовили перед каждым опытом путем отгонки в вакууме воды от 30%-ной перекиси водорода. Концентрированная перекись водорода имела показатель преломления n_D^{20} 1,4087—1,4126, что соответствовало концентрации около 80%. Метанол марки ч. д. а. сушили над прокаленным хлористым кальцием и перегоняли. Бензой марки ч. д. а. готовили таким же способом. Показатель преломления бензола лежал в пределах 1,501988—1,501687.

Методика эксперимента

А. Проведение полимеризации стирола в присутствии стекловолокна, обработанного концентрированной перекисью водорода. В кварцевую ампулу *C* (рис. 1) помещали рамку со стекловолокном. В ампулу *A* заливали свежеперегнанный на холода стирол, а в ампулу *B* концентрированную перекись водорода. Перекись водорода и стирол дважды дегазировали при давлении 10^{-3} мм рт. ст. Кварцевую ампулу *C* помещали

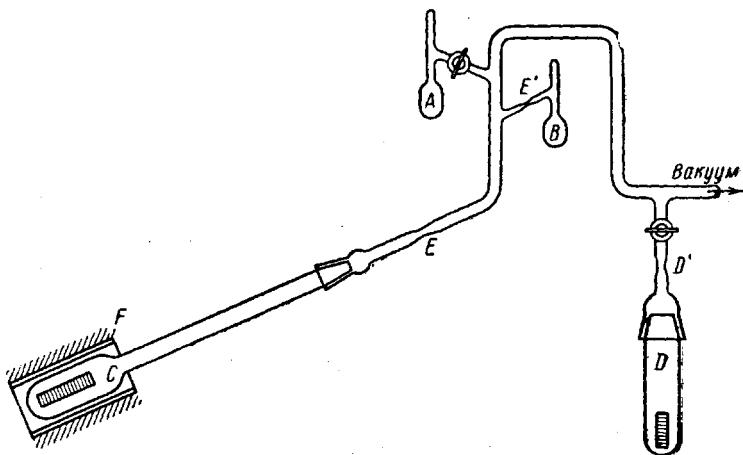


Рис. 1. Схема установки для проведения опытов (объяснение в тексте)

в печь *F*. Термическую обработку волокна с целью удаления влаги проводили при постоянном откачивании и температуре 500—550° в течение 2,5 часа. В ампулу *C* в вакууме перекондисировали небольшое количество перекиси водорода из ампулы *B*. Затем ампулу *B* отпайвали по вакуумной перетяжке *E'* и ампулу *C* прогревали до 30°. Затем в ампулу *C* перегоняли стирол и отпайвали по вакуумной перетяжке *E*. Для проведения полимеризации ампулу *C* помещали в термостат при температуре 60° примерно на 30 час. По окончании полимеризации ампулу вскрывали, рамки извлекали и тщательно промывали метанолом. Таким образом, на стекловолокне оставался не только адсорбированный полимер, но и механически захваченный полимер при извлечении образца из реакционной смеси. В дальнейшем, говоря о сорбированном полимере, мы имеем в виду полимер, оставшийся на поверхности волокна благодаря этим двум процессам. Рамки с полимером после промывки метанолом сушили в вакууме до постоянного веса. Количество находящегося на стекле полистирола определяли весовым методом. Для того чтобы судить о глубине превращения мономера в полимер, в каждом опыте определяли показатель преломления раствора полимера в мономере.

Б. Проведение полимеризации стирола в присутствии стекловолокна. В ампулу *D* (рис. 1) помещали рамку со стекловолокном и заливали свежеперегнанный стирол. После дегазации в ампулу *D* перегоняли в вакууме небольшое количество перекиси водорода из ампулы *B*. Затем ампулу *D* отпайвали по вакуумной перетяжке *D'*. Проведение полимеризации и обработку образца проводили так, как описано выше.

В. Проведение полимеризации стирола в присутствии стекловолокна, термически обработанного в вакууме. В ампуле *C* стекловолокно подвергали нагреву до 550° в течение 2,5 часа при постоянном откачивании. На остывшее стекловолокно сначала перегоняли стирол, а затем перекись водорода, после чего все операции проводили так, как описано выше.

Г. Приготовление образцов стекловолокна с полистиролом, сорбированным из бензольного раствора. В 12%-ный раствор полистирола в бензоле помещали на 3 часа рамку со стекловолок-

ном. Затем рамку извлекали, промывали метанолом и сушили в вакууме до постоянного веса.

Определение величины набухания. В качестве метода исследования структуры полистирола, находящегося на поверхности стекловолокна, было выбрано набухание. Этот метод является достаточно чувствительным для определения плотности упаковки полимера. Определение величины набухания проводили весовым методом на торационных весах ВТ-200. Это давало возможность улавливать изменения в весе на 0,0002 г. Навеску образца для определения величины набухания брали такой величины, чтобы количество осажденного полимера на ней было примерно 0,03 г. Набухание проводили в смеси 70% метанола и 30% бензола. Процент набухания рассчитывали по весу поглощенной жидкости на вес сухого полимера. Перед каждым измерением навеску отжимали в фильтровальной бумаге в течение 5 сек., чтобы избавиться от механически захваченной жидкости.

Микрофотографирование. Для сравнительного изучения образцов, получение которых описано выше, были сняты их микрофотографии с помощью микроскопа МИН-7 с микрофотонасадкой МФН-1 при общем увеличении порядка 800.

Величины равновесного набухания полистирола, нанесенного на стекловолокно, подвергнутое обработке в различных условиях

№ опыта	Вес волокна, г	Привес, г	Привес, %	Глубина превращения, %	Равновесное набухание, %
1*	0,1303	0,0451	34,5	14	113
2*	0,1026	0,1138	110,9	42	94
2**	0,1209	0,1147	95,1	42	101
2***	0,1187	0,0935	78,8	42	90
3'	0,1315	0,0511	38,8	25	186
3"	0,1051	0,0511	49,4	25	206
4*	0,1080	0,0952	88,1	31	80
4**	0,0914	0,0739	78,7	31	86
5	0,0744	0,0207	27,8	10	240
6	0,1854	0,0712	43,4		180
7	0,1112	0,0389	34,9		170

П р и м е ч а н и е. Штрихами отмечены параллельные опыты.

Результаты измерений

Результаты исследования сведены в таблицу. В опытах 3' и 3" полимеризацию проводили в присутствии стекловолокна без замасливателя. В опыте 5 полимеризацию проводили в присутствии термически обработанного в вакууме стекловолокна. В опытах 6 и 7 образцы получены сорбцией полистирола из раствора в бензole. Из таблицы видно, что глубина превращения мономера в полимер во всех опытах не превышала 42%, а минимальная глубина превращения была 14%. Количество полимера, связанного с поверхностью стекла, обработанной перекисью водорода, составляло величину 80—110% на вес стекловолокна. Количество полимера, связанного с необработанной (без замасливателя) поверхностью, было порядка 20—40%. Вес полимера, сорбированного поверхностью стекловолокна из бензольных растворов, составлял величину 30—40%. У образцов, данные о которых приведены в таблице, было исследовано набухание в растворителе, в котором растворения полимера не происходит. Кривые набухания приведены на рис. 2. При чувствительности примененного метода расхождения величин равновесного набухания образцов в параллельных опытах следует объяснить некоторой разницей в обработке поверхности стекла и проведения полимеризации (кривые 3 и 4). Кривые 1 и 2 соответствуют набуханию свободного полистирола. Кривые 3, 4 (опыт 4**, 4**) и 5 (опыт 1*) соответствуют набуханию полистирола, находящегося на поверхности стекловолокна, обработанной перекисью водорода. В этом случае величина равновесного набухания лежала в пределах 80—113%. Кривая 6 (опыт 7) соответствует набуханию полистирола, сорбированного из бензольного раствора (величина равновесного набухания этих образцов была равна 170—185%). Кривая 7 (опыт 3') соответствует величине равновесного набухания 186% и относится к полистиролу, полученному полимеризацией в присутствии стекловолокна без замасливателя.

К статье Л. А. Бакало и др.

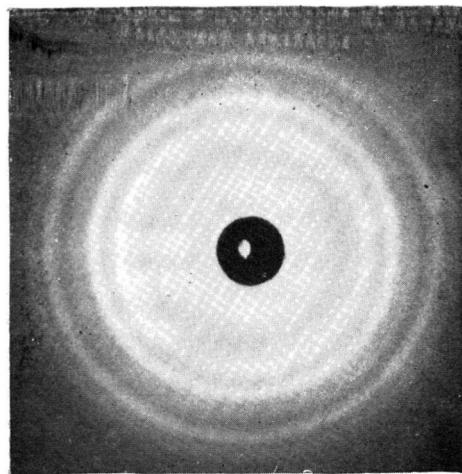


Рис. 1. Рентгенограмма
полиэпихлоридрина

К ст. Т. Э. Липатовой и др.

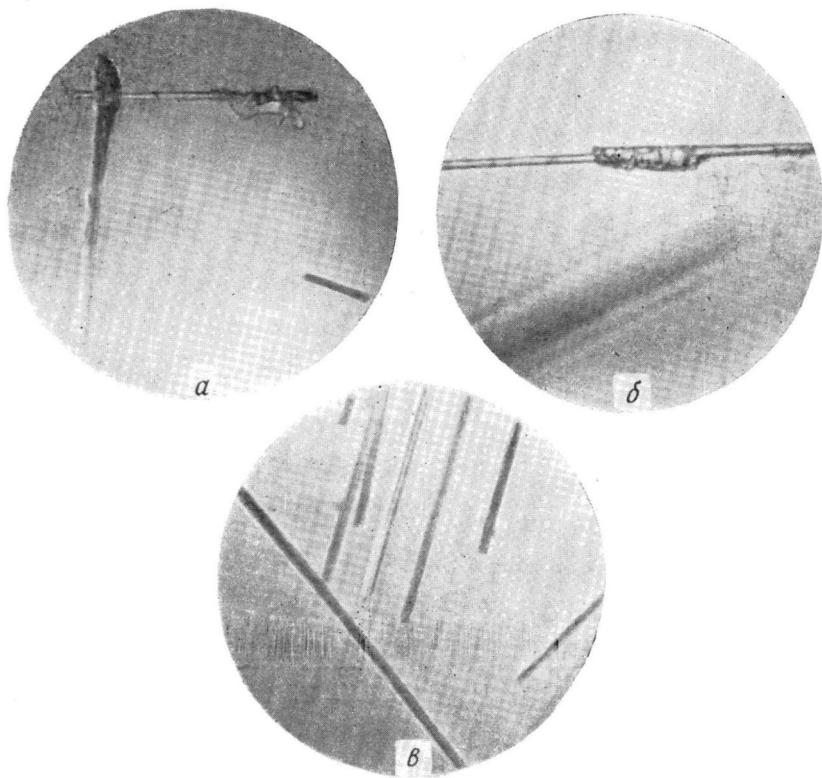


Рис. 3. Микрофотографии образцов полистирола на волокне, подвергнутом различной обработке

Кривая 8 (опыт 5) представляет набухание полистирола, находящегося на поверхности стекловолокна, прогретого в вакууме до 550° без нанесения перекиси водорода. Величина равновесного набухания при этом равна 240 %. Следует сравнивать кривые 1, 3, 4 и 6 и 2, 5 и 7, так как они соответствуют близким глубинам превращения мономера в полимер.

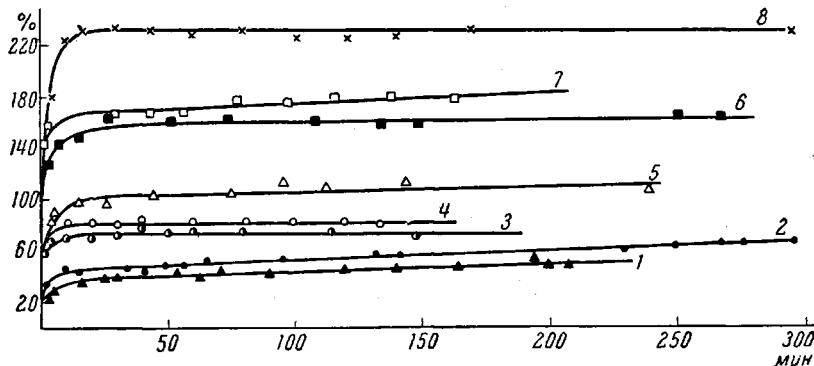


Рис. 2. Зависимости величины набухания образцов от времени.

Объяснения к кривым даны в тексте

Ниже приведены микрофотографии отмытых метанолом и высушенных образцов стекловолокна (рис. 3). На рис. 3, а представлены микрофотографии стеклянных волокон с полистиролом, сорбированным из бензольного раствора. Отчетливо видно, что полимер покрывает отдельные участки волокна в виде неровных наростов. После отмычки таких образцов бензолом стекловолокно под микроскопом выглядит так же, как исходное. На рис. 3, б представлен образец полистирола, находящегося на стекловолокне, обработанном в вакууме перекисью водорода. Следует отметить, что при рассмотрении этих образцов в поляризованном свете возникает интерференционная картина, которая позволяет предположить, что в данном случае имеет место некоторая ориентация молекул на поверхности. После отмычки в бензоле таких образцов на поверхности стекловолокна остается небольшое количество полимера, которое трудно определить весовым методом ввиду малого количества (рис. 3, в). На рис. 3, в видны небольшие кусочки полимера в виде почек, сидящих на стекловолокне.

Обсуждение результатов

Из приведенных кривых набухания (рис. 2) полученных образцов свободного полистирола и связанного со стекловолокном, ясно видно, что обработка поверхности стекловолокна оказывает существенное влияние на взаимодействие полистирола с этой поверхностью. Минимальная величина равновесного набухания характеризует несвязанный полистирол, что хорошо согласуется с данными работы [9]. Полистирол, сорбированный из раствора в бензоле и из раствора полимера в мономере в ходе полимеризации в присутствии стеклонааполнителя, характеризуется близкими величинами равновесного набухания (рис. 2 кривые 6 и 7). В этом случае, как указывалось в работе [9], на поверхности стекловолокна наблюдается рыхлая упаковка молекул полимера, причем рыхлость упаковки распространяется от поверхности в объем. При полимеризации стирола со стекловолокном, находящимся в зоне реакции, очевидно, также имеет место адсорбция полимерных молекул из раствора в мономере. В этом случае инициирование происходит в объеме, и с поверхностью взаимодействуют в основном сформировавшиеся или формирующиеся полимерные молекулы. Иная картина наблюдается в том случае, если стекловолокно об-

работано концентрированной перекисью водорода. Как отмечалось выше, в этих условиях снимается связанная с поверхностью вода, и ее место, вероятно, занимает перекись водорода, также имеющая гидроксильные группы. На этой поверхности происходит сорбция молекул мономера. Таким образом, каждая молекула мономера на поверхности фиксирована в определенном положении. При нагревании до 60—70° происходит распад перекисных групп, связанных со стеклянной поверхностью. Вследствие этого на поверхности образуются свободные радикалы. В дальнейшем, вероятно, происходит полимеризация сорбированных молекул мономера, что приводит к образованию достаточно плотно упакованного слоя полимерных молекул. Этот процесс полимеризации, как и любой процесс в адсорбционном слое, протекает с участием молекул, находящихся в определенном фиксированном пространственном расположении. Достаточно плотная упаковка полимерных молекул на поверхности и более прочная связь с ней являются причиной того, что величина равновесного набухания такого полимера намного ниже, чем у полистирола, связанного с необработанной поверхностью (рис. 2, кривые 3, 4, 5 и 7). Большой интерес представляют результаты исследования набухания полистирола, сорбированного в ходе полимеризации поверхностью стекловолокна, термически обработанного в вакууме без перекиси водорода (рис. 2, кривая 8). Полученная величина равновесного набухания 240% в этом случае говорит о крайне рыхлой упаковке молекул на поверхности, что в соответствии с результатами работы [9] может быть обусловлено сильным взаимодействием полимера с поверхностью. Очевидно, что в нашем случае термическая обработка волокна привела к резкому повышению его сорбционной способности. Это, в свою очередь, приводит к затруднению протекания релаксационных процессов в ходе формирования поверхностного слоя при полимеризации. Результаты, полученные при исследовании набухания образцов, хорошо согласуются с данными микрофотографирования. Как видно из рис. 3, в, поверхность стекловолокна, обработанная концентрированной перекисью водорода, оченьочно удерживает небольшие количества полистирола, не удаляемые с поверхности даже после отмыки бензолом.

Из приведенных результатов очевидно, что во всех исследованных случаях плотность упаковки полимера на поверхности стекловолокна меньше плотности упаковки несвязанного полимера. При этом величина набухания будет зависеть от степени взаимодействия полимера с поверхностью, приводящего, с одной стороны, к созданию дополнительных узлов, ограничению подвижности молекул и снижению набухания, и, с другой стороны, — к затруднению протекания релаксационных процессов при формировании пленки на поверхности, приводящему к более рыхлой упаковке и увеличению набухания.

Следует отметить, что наряду с названными факторами, понижение плотности упаковки молекул на поверхности может быть связано также и с тем, что поверхность наполнителя геометрически ограничивает число возможных конформаций макромолекул. В результате этого конфигурационная энтропия макромолекул на поверхности меньше таковой в объеме. Таким образом, очевидно, что на свойства наполненных полимеров оказывает влияние не только природа взаимодействия полимера и поверхности, но и условия формирования поверхностного слоя. Меняя условия формирования наполненного полимера (нанесение полимера на наполнитель из раствора, в ходе полимеризации, инициируемой активными центрами, фиксированными на поверхности и др.) становится возможным получать материалы с различными свойствами на основе одного и того же полимера.

На основании вышеизложенного следует предположить, что все перечисленные факторы будут оказывать влияние также и на свойства наполненных трехмерных полимеров.

Выводы

1. Исследовано влияние предварительной обработки стекловолокна на его взаимодействие с полистиролом, осажденным на волокне либо из раствора, либо в ходе полимеризации.
2. Установлено, что во всех случаях полимер, находящийся на поверхности волокна, имеет более рыхлую упаковку по сравнению со свободным полимером, что сказывается в большей величине набухания.
3. Величина набухания для полимера, находящегося на поверхности, определяется не только плотностью его упаковки, как в случае свободного полимера, но и взаимодействием с поверхностью, ограничивающим подвижность цепей.

Институт общей и неорганической
химии АН БССР

Поступила в редакцию
19 VI 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. L. P. Biefield, T. E. Phillips, Industr. and Engng. Chem., 45, 1254, 1953.
2. А. К. Буров, Г. Д. Андреевская, Стекловолокнистые анизотропные структуры, Изд. АН СССР, 1952.
3. Б. А. Киселев, Успехи химии, 27, 1101, 1958.
4. Д. Мак-Бен, Сорбция газов и паров твердыми телами. Госхимиздат, 1934 стр. 147.
5. Н. Scholz, Naturwissenschaften, Hf. 10, 226, 1960.
6. К. А. Андрианов, С. И. Устинов, Гетинакс и стеклопласти для радиопромышленности, Госэнергоиздат, 1948.
7. М. Вугоп, О. Vanderbilt, Mod. Plast., 37, 125, 1959.
8. В. В. Дерягин, Н. А. Кротова, Адгезия, Изд. АН СССР, 1949.
9. Ю. С. Липатов, Г. М. Павлюченко, Высокомолек. соед., 2, 1564, 1960.

POLYMER-FILLER INTERACTION.

V. EFFECT OF THE CONDITIONS OF COATING GLASS FIBER WITH POLYMER AND THE METHOD OF TREATMENT OF THE FIBER ON THE PROPERTIES OF THE POLYMER

T. E. Lipatova, V. A. Budnikova, Yu. S. Lipatov

S u m m a r y

The effect of the treatment of glass fiber surface on the formation of a polystyrene film when the monomer is polymerized in contact with the surface has been investigated. It has been shown that thermal treatment of the fiber in vacuum at 550° leads to denser packing of the polymer molecules on the surface than on an untreated surface. The loosest packing occurs on thermal treatment of the fiber in vacuum without hydrogen peroxide. The dense packing on fiber treated with hydrogen peroxide is explained by the particular conditions of polymerization of the molecules sorbed on a surface on which simultaneously is sorbed the initiator. The loose packing of the polymer attached to the thermally treated glass surface is due to weak sorption of the monomer and consequent polymerization in space. Estimation of the polymer packing density was made on the basis of the equilibrium swelling of the surface layer of the polymer.