

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XV

1973

№ 10

УДК 541(64+183)

ИССЛЕДОВАНИЕ ТОЛЩИНЫ АДСОРБЦИОННЫХ СЛОЕВ
ОЛИГОМЕРОВ НА ТВЕРДОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Ю. С. Липатов, Т. Т. Тодосийчук, В. Ф. Шумский,
Л. М. Сергеева

Реологическое исследование эпоксидных олигомеров и их растворов в ДМФА, наполненных стеклянным порошком, показало, что в таких системах образуется пространственная флуктуационная сетка. По результатам вискозиметрических исследований произведен расчет толщины адсорбционного слоя эпоксида на стеклопорошке при переходе молекул олигомера из фазы олигомера на твердую поверхность в отсутствие растворителя. На основании данных по структурообразованию и независимости толщины адсорбционных слоев от концентрации и температуры с учетом особенностей гибкости олигомеров сделан вывод о переходе при адсорбции на твердую поверхность агрегатов олигомерных молекул.

Исследование адсорбции и структуры полимеров на поверхности твердых частиц имеет большое значение не только в связи со способностью некоторых полимеров стабилизировать неводные дисперсии посредством образования на твердой поверхности граничного слоя полимера [1, 2], но и для выяснения механизма происходящих в дисперсных системах процессов структурообразования [3, 4]. В растворах полимеров при определенных концентрациях образуется трехмерная флуктуационная сетка (см., например, [5]), наличие которой может осложнять процесс адсорбции макромолекул на твердой поверхности [4]. Вместе с тем, в олигомерных системах было обнаружено [6] существование флуктуационной сетки с временными контактами, формирование которой происходит уже в растворах. Поэтому представляло интерес исследовать влияние структурообразования в олигомерах и их растворах на процессы адсорбции макромолекул на дисперсных частицах наполнителя. Особый интерес представляет собой исследование структуры адсорбционных слоев, образующихся на наполнителе в чистом олигомере без осложняющего влияния растворителя, так как известно, что в растворах полимеров при их адсорбции на твердых поверхностях практически всегда имеет место некоторая, а в некоторых случаях преимущественная адсорбция растворителя [4].

В связи с вышеизложенным мы исследовали изменение толщины адсорбционных слоев при переходе от концентрированных растворов олигомера к чистому олигомеру. Одновременно проводили изучение температурной зависимости толщины слоев от соотношения наполнитель — раствор.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования был выбран полярный олигомер — эпоксид марки ЭД-5 ($M=500$), растворы которого обладают высокой способностью к структурообразованию. Исследовали ЭД-5 и растворы ЭД-5 в ДМФА, наполненные стеклянным порошком с диаметром частиц 0,6–1 μm . Композиции содержали от 2 до 17 об.% стеклянного порошка. Удельная поверхность стеклянного порошка, вычисленная из распределения частиц по размерам, составляла 3 m^2/g .

Для определения толщины адсорбционного слоя олигомера на твердой поверхности использовали реологический метод, позволяющий исследовать толщину адсорбционного слоя не только в растворах олигомеров, но и в самом олигомере. Он заключается в том, что путем измерения отношения вязкости дисперсии к вязкости дисперсионной среды и применения того или иного уравнения, связывающего вязкость суспензии с вязкостью дисперсионной среды и объемной долей дисперсной фазы, определяют кажущийся объем дисперсной фазы [7–9]. Разность между кажущимся и действительным объемами дает эффективный объем адсорбированного слоя, из которого может быть вычислена средняя толщина адсорбционного слоя.

Вязкость исследованных систем измеряли на вискозиметре с коаксиальными цилиндрами [10] в диапазоне скоростей от 10^{-4} до 10^3 сек $^{-1}$.

Результаты и их обсуждение

Исследовали зависимость напряжения τ от скорости сдвига $\dot{\gamma}$ в двойных логарифмических координатах для наполненного ЭД-5. Экспериментальные результаты показали, что ЭД-5 и система ЭД-5 — наполнитель в диапазоне $\dot{\gamma}$ от 10^{-2} до 10^{-1} сек $^{-1}$ ведут себя как ньютоновские жидкости.

Зависимость толщины адсорбционного слоя ЭД-5 на стеклопорошке от концентрации раствора, температуры и содержания дисперсной фазы

Концентрация ЭД-5 в ДМФА, %	T, °C	Φ	Φ_e	$\Delta\Phi$	$\Delta r, \text{мкм}$	$\Delta r', \text{мкм}$
0	25	0,075	0,125	0,050	0,075	0,090
0	25	0,110	0,193	0,083	0,085	0,100
80	25	0,075	0,132	0,057	0,085	0,100
80	25	0,110	0,200	0,090	0,090	0,110
60	25	0,075	0,127	0,052	0,080	0,095
60	25	0,110	0,207	0,097	0,095	0,120
60	40	0,110	0,219	0,109	0,100	0,130
60	60	0,110	0,215	0,105	0,100	0,125
60	80	0,110	0,216	0,106	0,100	0,125
30	25	0,075	0,137	0,062	0,090	0,110
30	25	0,110	0,216	0,106	0,100	0,125

сти, т. е. их вязкости не зависят от режима деформирования. Вязкость ЭД-5 закономерно возрастает с увеличением содержания стеклянного порошка.

В то же время при исследовании дисперсий стеклянного порошка в ДМФА и в растворах ЭД-5 в ДМФА обнаружена сильная зависимость вязкости от $\dot{\gamma}$.

Из рис. 1, 2 видно, что начиная с 5–7% содержания стеклянного порошка, наблюдается отклонение от ньютоновского течения. Особенно сильно вязкость дисперсии порошка в ДМФА и в растворах олигомера зависит от $\dot{\gamma}$ при содержании наполнителя $>11\%$. Вероятным объяснением такой зависимости может быть следующее. По аналогии с работой [11] дисперсии стеклянного порошка в среде ДМФА при определенной концентрации твердой фазы образуют рыхлую структуру — пространственную сетку, обусловленную молекулярными силами сцепления, связывающими частицы стеклянного порошка между собой через тонкие остаточные прослойки жидкой дисперсионной среды между ними [3]. Эти тонкие прослойки обеспечивают подвижность структуры, сравнительно небольшую прочность и тиксотропную обратимость. Разрушением этой структуры и объясняется полученная зависимость вязкости от $\dot{\gamma}$.

Напряжение, соответствующее наиболее резкому разрушению структуры (резкое падение вязкости в узком диапазоне напряжений сдвига), зависит от содержания олигомера в растворе, содержания наполнителя и температуры, изменяясь таким образом, что меньшей вязкости дисперсионной среды и меньшему объемному содержанию наполнителя соответствуют меньшие напряжения (рис. 1, 2). Сдвиг почти вертикальных участ-

ков кривых течения (понижение прочности структуры) с увеличением температуры (рис. 2) легко понять, если учесть, что в нашем случае (в случае, когда дисперсионная среда проявляет ньютоновский характер течения) структура, как уже отмечалось выше, образована в результате контакта частиц стеклянного порошка не непосредственно друг с другом (в этом смысле стеклянный порошок является неактивным наполнителем), а через тонкие прослойки дисперсионной среды — ДМФА.

Любая структура в дисперсионной системе может быть разрушена, если вязкость системы измерена при бесконечной скорости сдвига [8]. При этих условиях только вязкость дисперсионной среды, форма и концентрация частиц дисперсной фазы должны играть определяющую роль в остаточной вязкости. Для того, чтобы получить наименьшую вязкость, обычно строят график

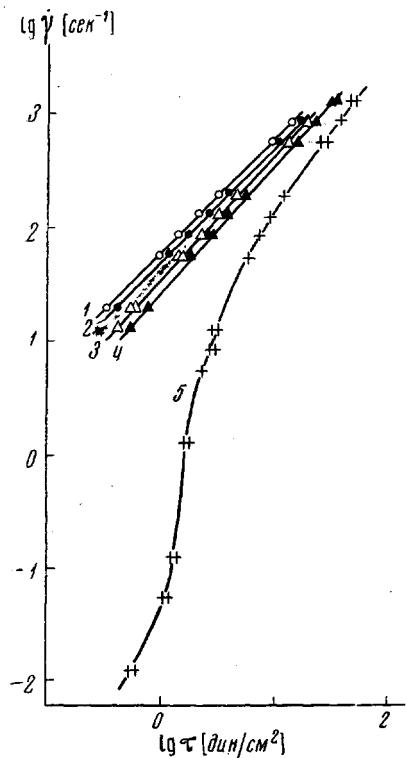


Рис. 1

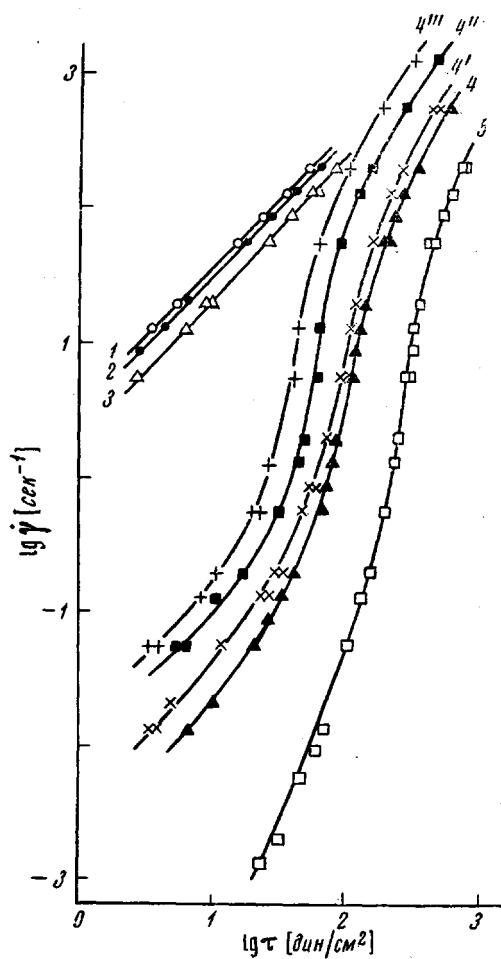


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость напряжения от скорости сдвига для ДМФА при содержании стеклянного порошка 0 (1); 2 (2), 5 (3), 7,5 (4) и 11 об.-% (5)

Рис. 2. Зависимость напряжения от скорости сдвига для дисперсий стеклянного порошка в 60%-ном растворе ЭД-5 в ДМФА при содержании порошка 0 (1), 2 (2), 7,5 (3), 11 (4-4'') и 17 об.-% (5) при 25 (4), 40 (4'), 60 (4'') и 80° (4''')

зависимости $\lg \eta$ от $\dot{\gamma}^{-1}$ [12], $\dot{\gamma}^{-1/2}$ [8] или от других отрицательных степеней $\dot{\gamma}$ [13]. По нашему мнению, более надежно экстраполировать значения $\lg \eta$ к бесконечному напряжению сдвига, строя график зависимости $\lg \eta$ от τ^{-1} , по аналогии с экстраполяцией зависимости $\lg \eta(\tau)$ к $\tau \rightarrow 0$ [14, 15] при определении наибольшего значения вязкости. В качестве примера на рис. 3 показана зависимость $\lg \eta$ от τ^{-1} для структурированных дисперсий стек-

лянного порошка в 60%-ном растворе (содержание порошка 11%) при различных температурах. Экстраполяцией этих зависимостей к $\tau = \infty$ и определялись наименьшие значения вязкости наполненных систем, используемые при расчете толщины адсорбционного слоя олигомера.

Для определения толщины адсорбированного слоя полимера на дисперсных частицах обычно используется известное уравнение Эйнштейна при содержании частиц не более 5 об.%. При более высоких концентрациях дисперской фазы — уравнение Муни [7]: $\eta_{\text{отн}} = \eta / \eta_0 = \exp[2,5\phi / (1 - K\phi)]$, где η — вязкость супензии, η_0 — вязкость диспер-

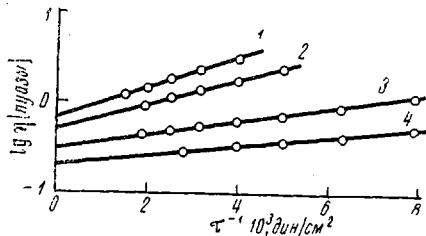


Рис. 3. Зависимость вязкости дисперсий стеклянного порошка в 60%-ном растворе ЭД-5 в ДМФА от обратной величины напряжения сдвига при 25 (1), 40 (2), 60 (3) и 80° (4)

сионной среды, ϕ — объемное содержание дисперсных частиц, K — некоторый коэффициент, учитывающий эффект взаимного перекрытия и гидродинамического взаимодействия частиц.

На рис. 4 представлена зависимость относительной вязкости от объемного содержания наполнителя для исследованных систем. На этом же рисунке показаны теоретические зависимости Эйнштейна (кривая I) и

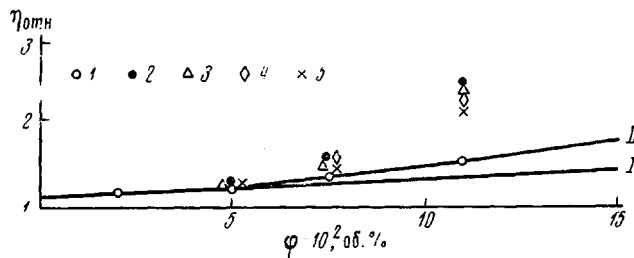


Рис. 4. Зависимость $\eta_{\text{отн}}$ от объемного содержания стеклянного порошка для ДМФА (1), ЭД-5 (5) и ее растворов в ДМФА (2 — 30, 3 — 60 и 4 — 80%). I, II — см. текст

Муни с $K=1,9$ (кривая II). Из приведенных результатов видно, что экспериментальные данные для дисперсий стеклянного порошка в ДМФА в пределах экспериментальной ошибки лучше всего описываются уравнением Муни с $K=1,9$. В то же время экспериментально измеренные значения $\eta_{\text{отн}}$ для наполненного ЭД-5 и его растворов возрастают быстрее, чем предсказывается теоретической зависимостью Муни. Такое поведение свидетельствует о кажущемся возрастании доли дисперской фазы в системе в результате образования адсорбционного слоя олигомера на поверхности частиц стеклянного порошка. Долю полимера, находящегося в граничном слое $\Delta\phi$, можно оценить, исходя из полученных экспериментальных данных, если считать, что величина ϕ в уравнении Муни представляет собой эффективную (суммарную) долю твердой фазы с адсорбированным слоем олигомера, т. е. $\phi_e = \phi + \Delta\phi$, где ϕ — «истинная» доля стеклянного порошка в системе.

Толщину адсорбированного слоя олигомера на поверхности стеклянного порошка Δr рассчитали по формуле $\phi_e / \phi = \left(1 + \frac{\Delta r}{r}\right)^3$, где r — радиус частицы наполнителя, равный для стеклянного порошка $\sim 0,4 \text{ мкм}$.

Толщину слоя олигомера на поверхности частиц наполнителя $\Delta r'$ можно рассчитать и по экспериментально определенной удельной поверхности стеклянного порошка s по формуле $\Delta r' = \Delta\varphi/\varphi \cdot s \cdot \gamma$, где γ — удельный вес стеклянного порошка. Значения Δr и $\Delta r'$ для всех исследованных систем приведены в таблице (расхождение между Δr и $\Delta r' \sim 20\%$, что для таких расчетов вполне удовлетворительно). Из таблицы видно, что толщина адсорбированного на поверхности стеклянного порошка слоя олигомера практически не зависит от концентрации эпоксидной смолы.

Предварительно были проведены опыты по выяснению влияния на толщину адсорбционного слоя соотношения наполнитель — раствор. Как вид-

Рис. 5. Зависимость толщины адсорбционного слоя ЭД-5 от содержания наполнителя в системе

Рис. 6. Зависимость вязкости от концентрации для растворов ЭД-5 в ДМФА при 25°. Стрелка указывает концентрацию раствора, при которой завершается процесс формирования флюктуационной сетки

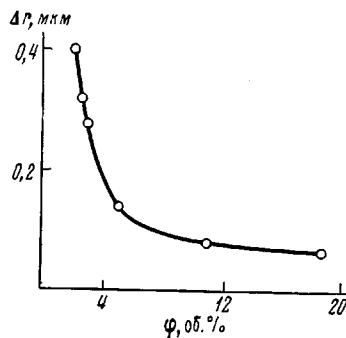


Рис. 5

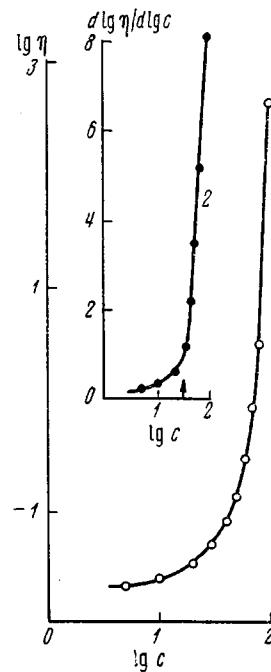


Рис. 6

но из рис. 5, с увеличением концентрации порошка в системе вначале происходит резкое падение величины Δr , затем, после 5,0 об. %, толщина адсорбционного слоя практически не зависит от содержания наполнителя в растворе. Это явление можно объяснить, если учесть то обстоятельство, что в растворах полимеров и олигомеров наряду с отдельными макромолекулами существуют их агрегаты, которые при адсорбции переходят на поверхность наполнителей, как было установлено нами ранее [16]. Это обуславливает образование довольно значительных адсорбционных слоев даже в случае олигомеров. Однако с ростом соотношения объем наполнителя — объем раствора агрегаты молекул попадают в поле действия все большего числа частиц наполнителя, при этом, возможно, происходит частичное разрушение агрегатов, что приводит в результате к уменьшению толщины адсорбционного слоя до некоторой конечной величины. В исследованных нами системах минимальная толщина слоя составляет 0,08 мкм. В дальнейшем все эксперименты, связанные с изучением влияния температуры и присутствия растворителя на толщину адсорбционного слоя, проводили в интервале объемных концентраций наполнителя в системе, равном 7,5—11,0%.

Как видно из приведенных выше данных по толщинам адсорбционных слоев, Δr и $\Delta r'$ сопоставимы по величине. Это говорит о том, что экспериментально определенная удельная поверхность наполнителя будет соответствовать удельной поверхности, рассчитанной по размерам частиц. Вместе

с тем, данные таблицы свидетельствуют о незначительном изменении толщины адсорбционного слоя при переходе от чистого олигомера к его концентрированному раствору.

Экспериментальный результат независимости толщины адсорбционного слоя олигомера на частицах наполнителя от концентрации раствора представляло интересным связать и с процессом структурообразования в растворах олигомеров. С этой целью была исследована концентрационная зависимость вязкости растворов ЭД-5 в ДМФА. По данным изменения вязкости была построена кривая зависимости вязкости от концентрации раствора $\lg \eta$ от $\lg c$ (рис. 6, кривая 1), а также кривая зависимости первой производной функции $\lg \eta = f(\lg c)$ (рис. 6, кривая 2). Характер полученных кривых позволяет говорить о наличии в растворах ЭД-5 выше концентрации, равной 30%, флюктуационной сетки, затрудняющей переход олигомера на твердую поверхность. Это является еще одним возможным объяснением независимости толщины адсорбционного слоя от концентрации раствора олигомера.

Известно, что в полимерных растворах размер клубка макромолекулы определяется качеством растворителя. Естественно, что и при адсорбции макромолекул на твердой поверхности на величине адсорбции и толщине адсорбционного слоя будет отражаться влияние растворителя. В случае же олигомеров, как показывают наши результаты, толщина слоя практически одинакова как в концентрированном растворе, так и в чистом олигомере. Это дает основание сделать вывод, что в исследованной нами олигомерной системе растворитель не оказывает влияния на размер агрегатов молекул, переходящих на поверхность адсорбента, а отсюда и на толщину адсорбционного слоя.

Изменение температуры в интервале 25–80°, как видно из таблицы, также несущественно отражается на толщине адсорбционного слоя, что свидетельствует о достаточно сильном межмолекулярном взаимодействии в агрегат молекул эпоксида и прочной связи их с поверхностью наполнителя.

Таким образом, на основании проведенных исследований определена толщина адсорбционного слоя эпоксидного олигомера на стеклянном порошке при адсорбции из раствора и из чистого олигомера. Показано, что на толщину адсорбционного слоя в исследованном случае не оказывает влияния присутствие растворителя и изменение температуры.

Институт химии высокомолекулярных соединений АН УССР

Поступила в редакцию
5 I 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Heller, T. C. Pugh, J. Polymer Sci., 47, 203, 1960.
2. E. L. Mackor, J. H. Vander Waals, J. Colloid Sci., 15, 489, 1960.
3. П. А. Ребиндер, Сб. Физико-химическая механика дисперсных структур, «Наука», 1966, стр. 3.
4. Ю. С. Липатов, Физико-химия наполненных полимеров, «Наукова думка», 1967.
5. Г. В. Виноградов, Л. В. Титкова, Высокомолек. соед., А11, 951, 1969.
6. Ю. С. Липатов, Л. В. Хайленко, Л. С. Зборжил, Докл. АН СССР, 179, 141, 1968.
7. Ю. М. Малинский, И. В. Эпельбаум, Л. И. Иванова, Г. В. Виноградов, В. А. Карагин, Высокомолек. соед., 8, 1886, 1966.
8. A. Doroszkowski, R. Lambourne, J. Colloid. Interface Sci., 26, 214, 1968.
9. Г. С. Бахрах, Ю. М. Малинский, Коллоидн. ж., 31, 8, 1969.
10. А. А. Трапезников, Вестник АН СССР, 1960, № 6, 70.
11. Б. Я. Ямпольский, УШУ-Ю, П. А. Ребиндер, Докл. АН СССР, 142, 633, 1962.
12. K. D. Ziegel, J. Colloid. Interface Sci., 29, 72, 1969.
13. M. M. Gross, J. Colloid. Interface Sci., 33, 30, 1970.
14. М. Мустафаев, А. Я. Малкин, Е. П. Плотникова, Г. В. Виноградов, Высокомолек. соед., 6, 1515, 1964.
15. Г. М. Бартенев, J. Polymer Sci., 8, A-1, 3417, 1970.
16. Ю. С. Липатов, Т. Т. Тодосийчук, Л. М. Сергеева, Докл. АН УССР, 1971, 333.