

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVI

1974

№ 3

УДК 541.64:543.42

## ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИМЕРОВ С МИНЕРАЛЬНЫМ ВЕЩЕСТВОМ С ПОМОЩЬЮ МЕТОДА МНОГОКРАТНОГО НАРУШЕННОГО ПОЛНОГО ВНУТРЕННЕГО ОТРАЖЕНИЯ

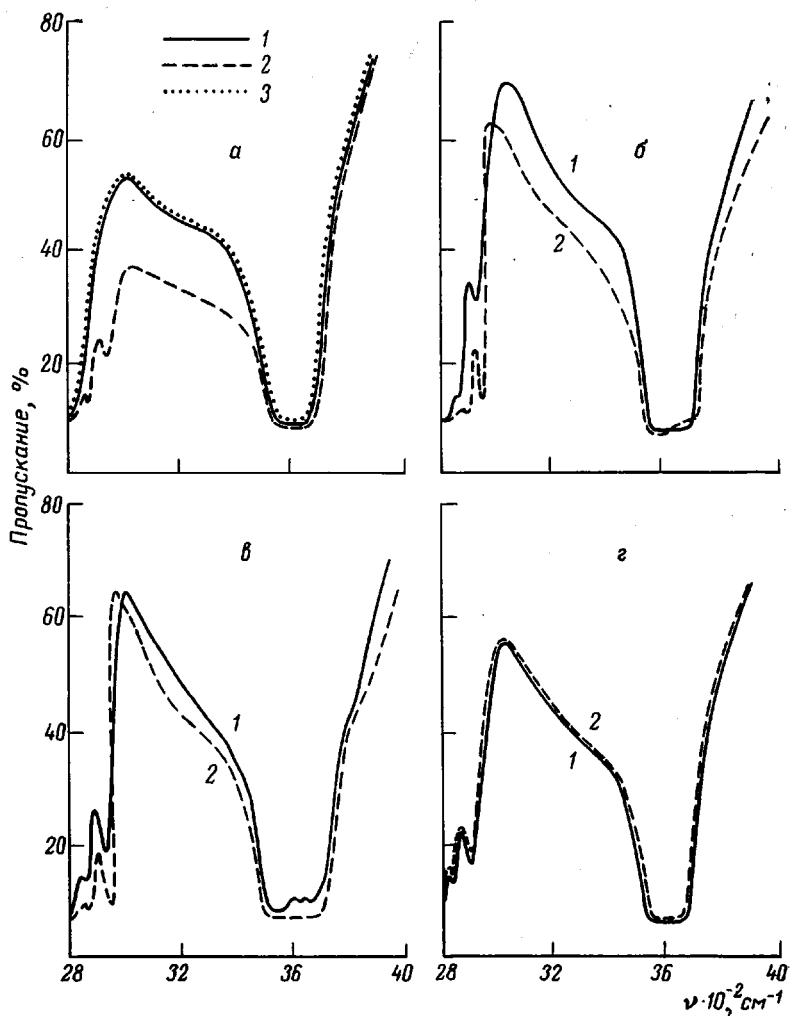
*М. С. Акутин, А. Н. Шабадаш, М. Л. Кербер,  
И. О. Стальнова, Е. Е. Алексеев*

Исследован характер взаимодействия полиэтилена (ПЭ) с кварцевой поверхностью с помощью метода многократного нарушенного полного внутреннего отражения. Показано, что при применении необработанной поверхности кварцевого наполнителя между ним и чистым ПЭ образуются водородные связи; введение антиоксиданта в полимер препятствует их образованию. При обработке поверхности кварца бифункциональными кремнийорганическими соединениями происходит химическое взаимодействие между ней и ПЭ. Установлено образование химических связей между поверхностью кварца и кремнийорганическим соединением при введении последнего в полимер.

В работах [1–4] проводили изучение прививки органических соединений к неорганическим твердым поверхностям (кварц, кремнезем, силикагель, графит и др.). При диспергировании последних в вибромельницах в результате механической деструкции на поверхности образуются активные центры, вызывающие химическую прививку полимера. Этот вопрос приобретает особое значение при создании композиционных материалов конструкционного назначения, к которым предъявляются высокие требования по физико-механическим показателям. Эти показатели в значительной степени обусловливаются характером взаимодействия между наполнителем и связующим, в частности наличием прочных химических связей между ними. Этого можно достичь, если применять для обработки поверхности твердых неорганических наполнителей бифункциональные кремнийорганические соединения, которые, с одной стороны, будут взаимодействовать с твердой неорганической поверхностью [5], а с другой,— со связующим. Исследование характера этого взаимодействия с применением ИК-спектроскопии проведено для ряда термоактивных полимеров [6, 7]; для термопластов этот вопрос совершенно не изучен. Обеспечение достаточного адгезионного взаимодействия между термопластичным связующим и минеральным наполнителем является особенно важным вопросом, поскольку термопластичные полимеры химически гораздо менее активны, чем термореактивные. Особый интерес при изучении характера этого взаимодействия представляет использование метода многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО), так как он, в отличие от применения микропористого стекла в иммерсионных жидкостях, обладает большей чувствительностью и, кроме того, позволяет изучать процессы, происходящие на границе наполнитель — связующее.

### Экспериментальная часть

Для исследования использовали нестабилизированный ПЭ высокой плотности с  $M=100\ 000$ , в качестве минерального вещества — кварцевую призму, прозрачную в ближней инфракрасной области (до 3,5 мкм). ИК-спектры снимали на двухлучевом приборе «Hilger H-800» с призмой LiF. Кварцевую призму обрабатывали по разработанным методикам [8] кремнийорганическими соединениями  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисиланом и винилтриэтоксисиланом. Затем путем наплавления пленки ПЭ достигали оптического контакта ПЭ с поверхностью кварцевой призмы. После выдержки призмы с наплавленным ПЭ в термощкафу при 180° и медленном охлаждении ПЭ экстрагировали в аппарате Сокслета кипящим растворителем (ксилол,  $CCl_4$ ) в тече-



Спектры МНПВО кварцевых призм:

*a*: 1 — на 20 отражений, 2 — с нанесением и дальнейшим отслаиванием пленки, 3 — после удаления остатков ПЭ экстракцией ксиолом; *б*: 1 — обработанной  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисилином, 2 — предварительно обработанной  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисилином с последующим нанесением и отслаиванием пленки ПЭ (остатки ПЭ полностью удаляли кипящим ксиолом); *в*: 1 — обработанной винилтриэтоксисилином, 2 — призма, поверхность которой обрабатывали винилтриэтоксисилином, наносили ПЭ, отслаивали его, а остатки ПЭ удаляли кипящим ксиолом; *г*: 1 — призма, с которой остатки ПЭ, содержащего гидролизованный  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисилилацетат, удаляли кипящим ксиолом, 2 — то же после дополнительной обработки  $CCl_4$ .

ние 30 час. После такой обработки призму устанавливали на соответствующей приставке перед входной щелью спектрометра и производили регистрацию спектра поглощения.

О химической прививке ПЭ к поверхности призмы судили по изменению интенсивности полос поглощения, характеризующие валентные колебания групп  $CH_2$ . Оптическую плотность  $D$  полосы поглощения подсчитывали по методу базисной линии [9].

#### Обсуждение результатов

**Изучение взаимодействия ПЭ с необработанной поверхностью призмы.** Сравнение спектров 1 и 2 на рисунке, *а* показывает, что при взаимодействии появляются полосы  $2924$  и  $2850\text{ cm}^{-1}$ , характеризующие валентные колебания групп  $CH_2$ . Это свидетельствует о том, что на поверхности призмы остался тончайший слой ПЭ. Наблюдается уширение контура полосы поглощения групп  $OH$  на поверхности стекла  $3200$ — $3300\text{ cm}^{-1}$ , что позво-

ляет предполагать образование водородной связи между группами OH на поверхности кварца и функциональными группами ПЭ. После 30 час. экстракции остатков ПЭ кислолом эти изменения в спектре поглощения исчезают, что является доказательством отсутствия химического взаимодействия между кварцем и ПЭ.

Известно [10], что введение в ПЭ антиоксидантов приводит к резкому падению адгезионного взаимодействия между поверхностью наполнителя и полимером. Это, очевидно, связано с тем, что антиоксиданты тормозят протекание термоокислительных процессов в ПЭ, уменьшают количество функциональных групп, ответственных за установление физических связей между полимером и наполнителем. Для выяснения характера взаимодействия между ПЭ и стеклом при осуществлении тех же экспериментов использовали пленку ПЭ, содержащую 0,02 моль/кг полимера антиоксиданта 22-46. Как показали исследования, после отслаивания пленки ПЭ в спектрах поглощения не наблюдается появление полос 2924 и 2850  $\text{см}^{-1}$ , что указывает на отсутствие какого-либо взаимодействия между поверхностью стекла и ПЭ при введении в последний антиоксиданта.

Изучение взаимодействия ПЭ с кварцевым наполнителем, обработанным кремнийорганическими соединениями. При анализе спектров поглощения, приведенных на рисунке, б и в, видна широкая полоса поглощения в области 3200–3800  $\text{см}^{-1}$ , соответствующая колебаниям групп OH стекла. Полосы поглощения 2924 и 2850  $\text{см}^{-1}$  связаны с наличием асимметричных и симметричных колебаний групп  $\text{CH}_2$ . Так как  $\gamma$ -аминопропилтриэтиоксисиан и винилтриэтиоксисиан имеют те же полосы поглощения в области 2800–4000  $\text{см}^{-1}$ , что и ПЭ, то вопрос о том, произошла ли прививка ПЭ к аппрету, можно решить по изменению интенсивности полос 2924 и 2850  $\text{см}^{-1}$ . Сравнение показывает, что D полосы 2924  $\text{см}^{-1}$  на рисунке, б возрастает в 4,38 раза, а на рисунке, в в 2,6 раза, что свидетельствует о химическом взаимодействии ПЭ с кремнийорганическими соединениями. Для изучения взаимодействия между поверхностью кварца и гидролизованным кремнийорганическим соединением, введенным в пленку ПЭ, снимали спектры МНПВО кварцевой призмы, на которую наносили пленку ПЭ, содержащую гидролизованный  $\gamma$ -аминопропилтриэтиоксисиан, а затем отслаивали ее и остатки ПЭ удаляли экстракцией кислолом (рисунок, г). Снимали спектры этой же призмы, обработанной дополнительно в течение 30 час. кипящим  $\text{CCl}_4$ . Двойную экстракцию проводили для удаления не-прореагировавшего ПЭ и  $\gamma$ -аминопропилтриэтиоксисиана. В обоих случаях появляются полосы поглощения, соответствующие асимметричным и симметричным валентным колебаниям групп  $\text{CH}_2$  (2924 и 2850  $\text{см}^{-1}$ ). Интенсивность этих полос не уменьшается после экстракции в  $\text{CCl}_4$ , что позволяет утверждать возникновение химической связи между кремнийорганическим соединением и кварцем.

Московский химико-технологический  
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию  
20 VII 1972

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Платэ, В. В. Прокопенко, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 1, 1713, 1959.
2. В. А. Каргин, Н. А. Платэ, В. Г. Журавлева, В. П. Шибаев, Высокомолек. соед., 3, 650, 1961.
3. В. А. Каргин, Н. А. Платэ, И. А. Литвинов, В. П. Шибаев, Е. Г. Лурье, Высокомолек. соед., 3, 1091, 1961.
4. М. С. Акутина, Plast. Inst. Trans., 28, 216, 1960.
5. Л. И. Голубенкова, А. Н. Шабадаш, С. Н. Никонова, М. С. Акутина, Высокомолек. соед., 4, 1354, 1962.
6. Г. Д. Андреевская, Ю. А. Горбаткина, А. В. Заметов, Механика полимеров, 1965, № 1, 93.
7. Б. А. Киселев, В. В. Бодрова, Пласт. массы, 1963, № 8, 36.
8. С. Н. Никонова, Диссертация, 1967.
9. Ж. Леконт, Инфракрасные излучения, Физматгиз, 1958, стр. 348.
10. М. С. Акутина, М. Л. Кербер, Пласт. массы, 1970, № 12, 3.