

УДК 541.64:539.2:546.39

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ГРАНИЧНЫХ СЛОЕВ В СИСТЕМЕ
КАУЧУК — ЭПОКСИДНАЯ СМОЛА — ХЛОРИСТЫЙ АММОНИЙ**

*Семенович Г. М., Липатов Ю. С., Сергеева Л. М.,
Тодосийчук Т. Т., Корнияка Н. А., Кривошеев Н. А.,
Высота С. А., Марченко А. В.*

Исследована адсорбция и структура граничных слоев в системе каучук — эпоксидная смола — хлористый аммоний. Установлена избирательная адсорбция эпоксидной смолы на границе раздела полимер — твердое тело, приводящая к обогащению граничного слоя эпоксидной смолой вплоть до расстояния 5 мкм от твердой поверхности. Полученные результаты объясняны различной поверхностной энергией исследованных компонентов. При изучении адсорбции каучука из смеси с эпоксидной смолой установлено, что величина адсорбции в этом случае больше, чем для индивидуального каучука, что обусловлено большим средством каучука к поверхности хлористого аммония, покрытой эпоксидной смолой, чем к чистому NH_4Cl . На основании полученных результатов рассмотрен механизм дальнодействия поверхности твердого тела.

В ряду многочисленных исследований, посвященных адсорбции полимеров из растворов и структуре адсорбционных и граничных слоев полимеров [1], имеется только несколько работ по адсорбции из бинарных полимерных систем [2—6]. Исследования структуры адсорбционных и граничных слоев полимеров, образующихся в многокомпонентных системах, отсутствуют. Между тем в настоящее время при получении композиционных полимерных материалов используют сложные системы, включающие полимеры или олигомеры различной природы, а также различные наполнители. Поэтому изучение явлений на границе раздела фаз, в частности адсорбции и структуры адсорбционных и граничных слоев, в такого рода системах имеет важное значение.

Нам представлялось интересным исследовать адсорбцию и структуру граничных слоев, формирующихся из смеси двух термодинамически несовместимых полимеров, каждый из которых имеет свои функциональные группы, способные к адсорбционному взаимодействию с поверхностью твердого тела. В настоящей работе для этой цели была выбрана система поли-бутадиеновый карбоксилатный каучук СКДНК — эпоксидная смола ЭД-20 — хлористый аммоний. Хлористый аммоний был использован, во-первых, по методическим соображениям: после формирования пленок на таблетках из NH_4Cl последний легко удаляется путем растворения в воде; во-вторых, потому, что в литературе имеются экспериментальные данные по исследованию процесса формирования полимеров пространственной структуры в присутствии солей аналогичного типа [7].

Структуру граничных слоев исследовали методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) и многократно нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО) [8]. Исследовали структуру слоев, сформированных на границах раздела эпоксидная смола — NH_4Cl , вулканизованный каучук СКДНК — NH_4Cl и смесь каучука СКДНК с ЭД-20 — NH_4Cl (весовое соотношение каучук : ЭД-20 = 10 : 1). В качестве вулканизующих агентов для каучука использовали тиурам Е и серу, отвердителем для ЭД-20 служил тиурам Е. Исследуемые компоненты наносили на таб-

летки из NH_4Cl , отверждение проводили при 80° в течение 180 час. Толщина отверженных пленок составляла $250 - 300 \text{ мкм}$. После отверждения пленки композиции отделяли от подложки растворением последней в дистиллированной воде. Таким образом мы получали возможность регистрировать спектры НПВО и МНПВО образцов на границе раздела полимер – воздух и полимер – твердое тело. Спектры НПВО и МНПВО исследуемых образцов регистрировали на инфракрасном спектрофотометре UR-20 со скоростью сканирования $64 \text{ см}^{-1}/\text{мин}$, щелевая программа 4. Для получения спектров внутреннего отражения использовали приставки НПВО и МНПВО с элементами из кристаллов KRS-5.

Адсорбцию каучука из растворов в толуоле изучали в статических условиях при 21° . Величину адсорбции рассчитывали по разности исходной и конечной концентраций СКДНК, определенных методом обратного титрования [9]. Этим же методом определяли и концентрацию каучука из смеси с эпоксидной смолой. Точность определения составляла $0,003 \text{ г/дл}$. При исследовании адсорбции каучука из смеси с ЭД-20 использовали весовое соотношение компонентов 10:1 соответственно.

На рис. 1 представлены ИК-спектры индивидуальных компонентов до и после отверждения, снятые на границе раздела полимер – воздух. Как видно из рис. 1, вулканизация каучука приводит к появлению в спектрах дополнительных полос (при $625, 1015, 1095$ и 1270 см^{-1}) по сравнению со спектрами исходного каучука. Полоса с частотой 1015 см^{-1} обусловлена, по-видимому, колебаниями атомов в насыщенных звеньях основной полимерной цепи [10]. Полосы при $625, 1095, 1270 \text{ см}^{-1}$ обязаны своим появлением образованию продуктов окисления серы и тиурама в процессе вулканизации [11]. Отверждение эпоксидной смолы тиурамом вызывает падение интенсивности полосы при 915 см^{-1} (рис. 1), обусловленной колебаниями эпоксидной группы, и появление полосы поглощения продуктов окисления тиурама при 625 и 1095 см^{-1} .

Следует отметить, что спектры индивидуальных компонентов, снятые на границах раздела полимер – воздух и полимер – твердое тело, идентичны.

На рис. 2 представлены спектры МНПВО отверженной смеси каучука и эпоксидной смолы. Из рисунка видно, что спектры МНПВО смеси являются аддитивным наложением спектров НПВО индивидуальных компонентов. Однако относительная интенсивность полос в спектре в значительной мере зависит от того, с какой поверхности образца снят спектр. Так, в спектре МНПВО, снятом на границе раздела полимер – твердое тело (рис. 2, спектр 2), полосы поглощения каучука проявляются в виде очень слабых пиков, в то время как спектр эпоксидной смолы записан достаточно четко. Вместе с тем, в спектре МНПВО, записанном на границе раздела полимер – воздух, полосы ИК-спектра каучука намного интенсивнее. Эти данные свидетельствуют о том, что в процессе отверждения композиции, как и в процессе формирования трехмерной пространственной сетки, состоящей из разнородных полимеров, в присутствии высокоэнергетической твердой поверхности – хлористого аммония происходит избирательная адсорбция одного из компонентов на поверхности NH_4Cl . В данном случае наблюдается избирательная адсорбция эпоксидной смолы, приводящая к вытеснению каучука из граничного слоя. Обогащение граничного слоя смолой энергетически выгодно, поскольку адсорбция эпоксидной смолы, имеющей более высокое поверхностное натяжение (48 мН/м) сравнительно с каучуком (39 мН/м), приводит к резкому понижению межфазной энергии на границе раздела полимер – твердое тело. При дальнейшем отверждении композиции, состоящей из каучука и эпоксидной смолы, такое неравномерное распределение компонентов по толщине остается, что мы и наблюдали по спектрам (рис. 2). Приняв, согласно литературным данным [12], что показатель преломления эпоксидной смолы варьируется в пределах $1,59 - 1,61$, мы рассчитали глубину проникновения излучения в образец d_p , т. е. толщину исследованного нами слоя. Для расчета d_p была выбрана частота 800 см^{-1} , вблизи которой расположены характерные полосы каучука (730 см^{-1}) и эпоксидной смолы (830 см^{-1}). Рассчитанная по известной формуле [8] величина d_p оказалась равной 5 мкм . Поэтому мы

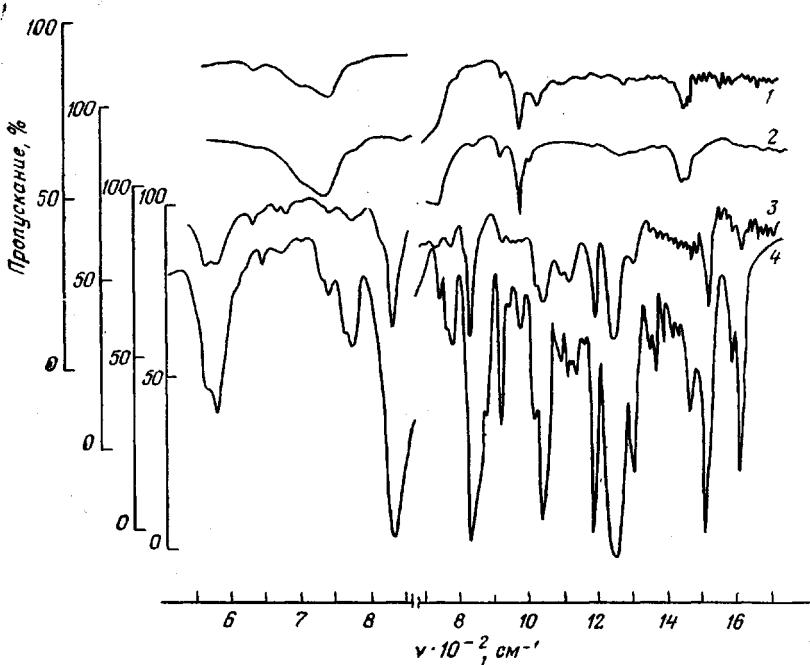


Рис. 1. ИПВО-спектры вулканизированного (1) и исходного каучука (2), отверженной (3) и ИК-спектр неотверженной эпоксидной смолы ЭД-20 (4)

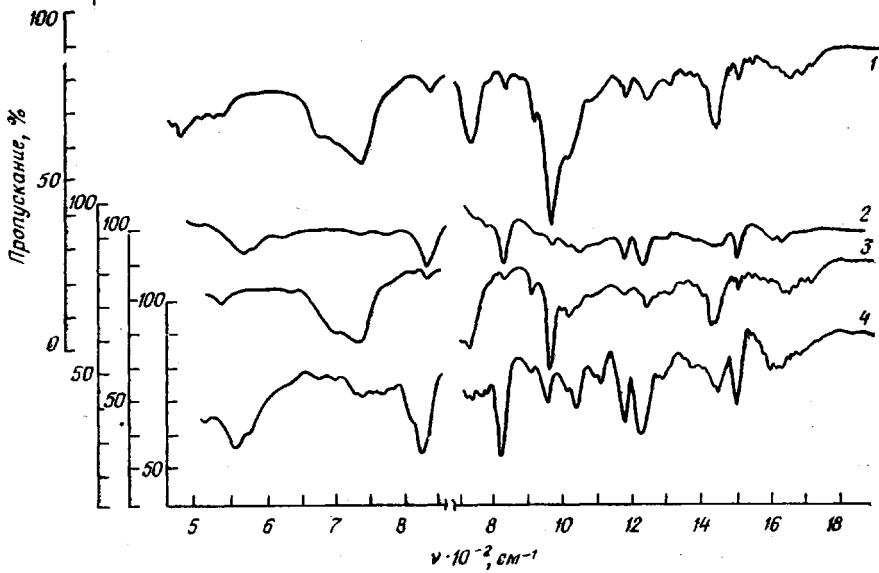


Рис. 2. МНПВО-спектры композиции ЭД-20 – каучук, отверженной на NH_4Cl : 1, 3 – граница раздела полимер – воздух, 2, 4 – полимер – твердое тело; $\theta=55$ (2, 3), 45° (1, 4)

можем утверждать, что образующийся вблизи поверхности NH_4Cl граничный слой, по крайней мере до расстояния 5 $\mu\text{м}$ от границы раздела фаз, обладает повышенным содержанием эпоксидной смолы.

Таким образом, анализ спектров, снятых на различном удалении от границы раздела фаз, свидетельствует о том, что в результате избирательной адсорбции одного из компонентов на твердой поверхности не образуется четкой границы раздела между двумя разнородными полимерами (каучуком и эпоксидной смолой), а происходит постепенное изменение

концентрации компонентов по толщине. Это обусловлено тем, что адсорбционные процессы протекают одновременно с формированием трехмерной структуры в композиции каучук — смола, которую можно условно отнести к взаимопроникающим полимерным сеткам, так как в этой системе не исключена возможность химического взаимодействия компонентов друг с другом. В литературе такие системы называются «связанными» взаимопроникающими сетками [13]. Вследствие химического взаимодействия разнородных цепей, а также образования захлестов и переплетений в процессе формирования сеток полное фазовое разделение невозможно, и в результате мы наблюдаем постепенное изменение концентрации компонентов по толщине.

Подтверждением того, что избирательная адсорбция обусловлена различием в поверхностном напряжении исследованных компонентов, являются

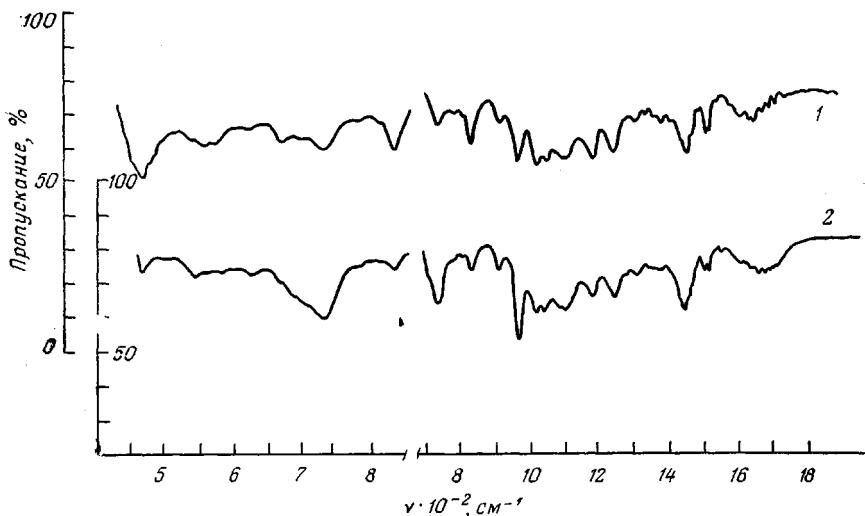


Рис. 3. МНПВО-спектры композиции ЭД-20 — каучук, пластифицированной нитрилом олеиновой кислоты: 1 — граница раздела полимер — твердое тело, 2 — полимер — воздух

ся результаты по исследованию отверждения композиции каучук — эпоксидная смола в присутствии ПАВ, в качестве которого мы использовали нитрил олеиновой кислоты ($\text{HO}\text{C}(=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COCl}$). Спектры МНПВО, снятые на границе раздела полимер — воздух и полимер — твердое тело для этой композиции, приведены на рис. 3. Из рисунка видно, что градиент в распределении эпоксидной смолы в системе заметно уменьшается при введении в композицию НОК: спектры МНПВО на границе раздела полимер — воздух и полимер — твердое тело уже не обладают таким разительным отличием в относительных интенсивностях. Вероятно, в данном случае НОК, концентрируясь на границе раздела с твердым телом и понижая поверхностное напряжение NH_4Cl , способствует более равномерному распределению компонентов в системе по толщине. Тем не менее при введении ПАВ в композицию эффект, связанный с избирательной адсорбцией эпоксидной смолы на поверхности NH_4Cl , полностью не исчезает.

Принимая во внимание изложенные выше результаты по структуре граничного слоя, рассмотрим данные, полученные при прямых измерениях адсорбции одного из исходных компонентов — каучука, на поверхности NH_4Cl .

На рис. 4 представлены изотермы адсорбции на NH_4Cl каучука из растворов в чистом толуоле (кривая 1) и в толуоле, содержащем эпоксидную смолу. Характер изотерм аналогичен полученным нами ранее для олигомеров и полимеров из растворов [1]. Обращает на себя внимание факт воз-

растания величины адсорбции каучука из раствора смеси каучука и смолы по сравнению с адсорбцией только из раствора каучука. Такое необычное изменение величины адсорбции одного из компонентов в присутствии незначительных количеств другого пока однозначно объяснить нельзя. Однако на основании полученных в работе [14] результатов по определению поверхностного натяжения многокомпонентных полимерных систем можно предположить, что в данном случае эпоксидная смола вследствие высокой поляризуемости молекул (которая выше, чем у каучука) сорбируется преимущественно на границе раздела и «тянет» за собой молекулы каучука потому, что прослойка из ЭД-20, испытывая сильное взаимодействие с твердой поверхностью, сама приобретает дополнительное усиление своего поля поверхностных сил, природа которых ближе к природе каучука, чем к неорганической поверхности. Все это и обуславливает большие величины адсорбции каучука из смеси с ЭД-20.

Таким образом, при исследовании адсорбции из многокомпонентных полимерных композиций и структуры граничных слоев, сформированных

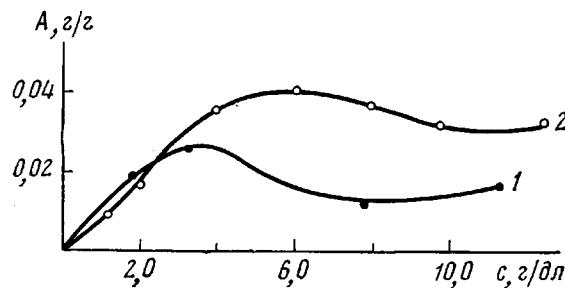


Рис. 4. Изотермы адсорбции СКДНК на NH_4Cl из растворов в толуоле: 1 – из индивидуального раствора, 2 – из раствора, содержащего ЭД-20

из этих композиций на поверхности твердого тела, экспериментально установлена избирательная адсорбция одного из компонентов композиции на твердой поверхности, ведущая в дальнейшем, после окончания процесса формирования структуры, к неравномерному распределению полимерных компонентов различной природы в граничном слое по его толщине.

Учитывая полученные результаты по избирательной адсорбции одного из компонентов многокомпонентной системы на границе раздела полимер – твердое тело, в заключение остановимся на возможных причинах, объясняющих механизм дальнодействия твердой поверхности в наполненных полимерах [15]. Предположим, мы имеем смесь компонентов, которая в последующем полимеризуется по аналогии с описанной в настоящей работе. Один из компонентов избирательно адсорбируется, но одновременно идет реакция, ведущая к отверждению системы. Полное расслоение, которое должно было бы пройти в идеальном случае вследствие избирательной адсорбции и термодинамической несовместимости не достигается за время формирования композиции. В результате в граничном слое, полученном из бинарной системы, наблюдается постепенное изменение свойств и на значительных удалениях от поверхности твердого тела. В случае образования пространственных структур накладывается эффект, обусловленный захлестами и переплетениями разнородных цепей по типу взаимопроникающей полимерной сетки. В принципе те же соображения применимы и к однокомпонентным системам, так как в этом случае следует учитывать полидисперсность олигомеров, ведущих к избирательной адсорбции той или другой фракции на поверхности твердого тела. Вероятнее всего, возможен переход на границу раздела фракций с меньшими молекулярными массами [16]. Проверка этого предположения возможна при наличии идеальных монодисперсных фракций. В последнем случае даль-

нодействие поверхности, по-видимому, будет проявляться в меньшей мере.

При условии формирования адсорбционных и граничных слоев из растворов необходимо учитывать адсорбцию агрегатов молекул и «фракционирование» их в адсорбционном слое [17], так как «активность» различна по отношению к поверхности твердого тела.

Все изложенное следует учитывать при получении композиционных полимерных материалов на основе многокомпонентных полимерных систем.

Авторы выражают благодарность А. Е. Файнерману за участие в обсуждении некоторых результатов.

Институт химии высокомолекулярных соединений
АН УССР

Поступила в редакцию
3 I 1978

Литература

1. Ю. С. Липатов, Л. М. Сергеева, Адсорбция полимеров, «Наукова думка», 1972.
2. C. Thies, J. Phys. Chem., 70, 3783, 1966.
3. C. Thies, Macromolecules, 1, 335, 1968.
4. M. J. Shick, E. N. Harvey, J. Polymer Sci., 137, 495, 1969.
5. A. P. Уваров, Р. Ю. Эрман, Н. А. Александрова, Коллоидн. ж., 32, 791, 1970.
6. Л. Б. Федущинская, М. М. Солтыс, Вісник Львів. ун-ту, «Хімія», 1975, вып. 17, стр. 55.
7. А. Д. Нуфури, Т. Э. Липатова, С. А. Зубко, Высокомолек. соед., A16, 431, 1974.
8. Н. Харрик, Спектроскопия внутреннего отражения, «Мир», 1970.
9. G. King, Nature, 164, 706, 1949.
10. К. В. Нельсон, Т. Г. Аркадова, В. М. Золотарев, Высокомолек. соед., A15, 498, 1973.
11. К. Наканиси, Инфракрасные спектры и строение органических соединений, «Мир», 1965.
12. Ю. С. Липатов, А. Е. Нестеров, Т. М. Гриценко, Р. А. Веселовский, Справочник по физико-химии полимеров, «Наукова думка», 1975.
13. L. H. Sperling, H. D. Sarge, J. Appl. Polymer Sci., 16, 3041, 1972.
14. Ю. С. Липатов, А. Е. Файнерман, В. В. Шифрин, Докл. АН СССР, 234, 596, 1977.
15. Ю. С. Липатов, Физико-химия наполненных полимеров, «Химия», 1977.
16. Ю. С. Липатов, А. Е. Файнерман, О. В. Анохин, Докл. АН СССР, 231, 237, 1976.
17. Л. М. Сергеева, А. Е. Нестеров, Ю. С. Липатов, Н. А. Чеснокова, Т. Д. Игнатова, Укр. химич. ж., 41, 1076, 1975.

THE STRUCTURE OF BOUNDARY LAYERS IN THE SYSTEM: RUBBER—EPOXY RESIN—AMMONIUM CHLORIDE

Semenovich G. M., Lipatov Yu. S., Sergeeva L. M.,
Todostjichuk T. T., Kornityaka N. A., Krvoshejev N. A.,
Vysota S. A., Marchenko A. V.

Summary

Adsorption and structure of boundary layers in the system: rubber—epoxy resin—ammonium chloride have been investigated. The selective adsorption of epoxy resin has been found at the polymer-solid body interface that leads to the increase in epoxy resin content of the boundary layer up to the distance of 5 mcm from the solid surface. The results obtained are explained by different surface energy of the components investigated. In studying the rubber adsorption from a mixture with epoxy resin it has been found that the adsorption value is greater in this case, than for an individual rubber that is stipulated by larger affinity of the rubber to the ammonium chloride surface covered with epoxy resin, than to the pure NH₄Cl. The mechanism of the solid body surface action range is considered using the results obtained.