

УДК 541.64:539.199

**РЕЛАКСАЦИЯ И СПЕЦИФИЧЕСКАЯ ОРИЕНТАЦИЯ
В ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЯХ ЭПОКСИ-ЭПОКСИЭФИРНЫХ
ПОЛИМЕРОВ**

Арсланов В. В.

Предложен способ зондирования релаксационных свойств поверхностных слоев твердых сетчатых полимеров вблизи поверхности раздела с воздухом и подложкой, основанный на определении методом смачивания изменения ориентации углеводородных фрагментов химически связанных с матрицей бифильного зонда в процессе отжига системы. Исследованы закономерности релаксации в поверхностных слоях эпокси-эпоксизифирных полимеров.

Специфическая ориентация макромолекул или их участков в поверхностных слоях полимерных материалов, контактирующих с подложками, имеющими различные энергетические характеристики поверхности, имеет большое значение в адгезии, смачивании и других межфазных явлениях.

В работе [1] для сетчатых эпоксидных полимеров, модифицированныхmonoэпоксизифирными жирными кислотами, методом смачивания показано, что если полимер находится в высокоэластическом состоянии, то изменение поверхностной ориентации ацильных фрагментов цепей возможно не только в процессе формирования сетчатой структуры, но и после его завершения.

В настоящей работе этот подход использован для изучения релаксационных характеристик поверхностных слоев эпокси-эпоксизифирных полимеров, оценки распределения компонентов системы по толщине пленок, выяснения влияния структурной и фазовой организации полимеров на процессы переориентации в поверхностных слоях.

Эпокси-эпоксизифирный полимер, характеристики которого приведены в работе [2], получали отверждением смеси олигомера ЭД-20 с синтезированным на его основе monoэпоксизифиром стеариновой кислоты (ЭСК) триэтилентетрамином при 100° в течение 3 ч. В качестве подложки использовали обезжиренный и проправленный в щели алюминий. Пленки полимера толщиной 150 мкм (в некоторых случаях до 1 мм) формировали на поверхности алюминиевой фольги из расплава с помощью аппликатора. После отверждения системы алюминий механически отделяли от полимера, а в некоторых случаях для контроля металлы растворяли в щели при интенсивном перемешивании и охлаждении раствора. Свободные пленки полимера последовательно отжигали в интервале температур 30–150°. После отжига при заданной температуре пленку охлаждали до 20° и с помощью горизонтального микроскопа с гoniометрической приставкой измеряли краевой угол капли дистиллированной воды θ на поверхностях пленок, контактировавших с воздухом P_a и металлом P_b . Для определения θ по толщине пленки ее верхние слои снимали мелкой наждачной бумагой.

На рис. 1 показана зависимость θ от времени отжига τ полимерной композиции P_b для трех температур T и двух толщин пленок h . Видимо, что через 300 с во всех случаях краевой угол остается постоянным; поэтому $\tau=300$ с и $h=150$ мкм были выбраны в качестве стандартных.

Исследование адгезионных свойств системы полимер – алюминий осуществляли методом отслаивания при 180° на универсальной установке для статических испытаний «Инстрон-1121». Коэффициент упрочнения адгезионных соединений K [3], определяли как отношение адгезионной прочности P , измеренной для образца, прогретого при заданной температуре и затем охлажденного до 20°, к величине адгезионной прочности, полученной без отжига P_0 .

На рис. 2 показана зависимость θ от температуры отжига пленок, сформированных из композиций, содержащих эпоксидный олигомер и 30 вес.% ЭСК. Из рис. 2 видно, что зависимости для образцов P_b и P_a имеют различный характер, причем

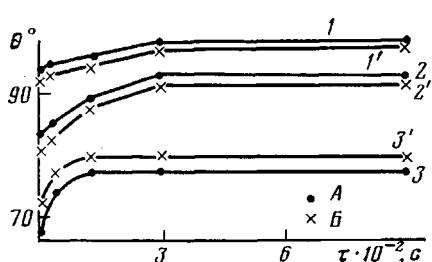


Рис. 1

Рис. 1. Зависимости краевого угла воды θ от продолжительности отжига τ для температур отжига 120 (1, 1'), 90 (2, 2') и 30° (3, 3') и толщин пленок 150 (A) и 1200 мкм (B)

Рис. 2. Зависимости $\theta - T$ для Π_b (1, 1' и 1'') и Π_n (2, 2' и 2'') при $\Delta=0$ (1, 2), 2 (1' 2') и 30 мкм (1'' и 2'')

без отжига различия в θ превышают 20°. θ Π_b не зависят от температуры отжига, а для Π_n фиксируются две области интенсивного изменения θ : первая для $T < 40^\circ$ и вторая – для $80^\circ < T < 120^\circ$.

В связи со сложной структурной организацией системы [4] можно было ожидать, что ответственным за наблюдаемые эффекты будут различные элементы структуры эпокси-эпоксизифирной композиции, представляющей собой двухфазную систему, в которой введенный модификатор-зонд (ЭСК) частично встраивается в непрерывную фазу – матрицу, а частично выделяется в отдельную фазу. При 30% содержании ЭСК в системе между фазами он распределен приблизительно поровну.

Таким образом, изменение смачиваемости поверхности эпокси-эпоксизифирного полимера может быть обусловлено следующими факторами: влиянием остаточного количества ЭСК, не защищего в матрице; изменением ориентации только в ближайшем к поверхности раздела слое полимера; изменением ориентации в фазе, обогащенной ЭСК, которая вблизи поверхности находится в избытке [5]; изменением ориентации ЭСК, защищего в матрице.

Первый фактор следует исключить, поскольку наблюдавшиеся эффекты полностью сохранялись и при многократной промывке пленок в аппарате Сокслета. Для определения роли второго фактора проводили измерения зависимостей $\theta - T$ для Π_b и Π_n после удаления верхних слоев пленки. Как видно из рис. 2, в обоих случаях уменьшаются краевые углы, причем для Π_b характер зависимости резко меняется уже при толщине удаленной пленки $\Delta=2$ мкм, а при $\Delta=30$ мкм кривые $\theta - T$ для обеих сторон пленки практически совпадают. Следовательно, изменение ориентации пришитого к матрице зонда не связано с особыми свойствами тонкого поверхностного слоя полимера. Зависимости 1, 1' и 1'' рис. 2 свидетельствуют о более сложном распределении модификатора по толщине пленки.

Влияние обогащеннойmonoэпоксизифиром фазы, температура стеклования T_c которой близка к 0° (третий фактор), могло бы сказываться при низких температурах, характерных для первого перехода. Однако рост θ при $T < 40^\circ$, как будет показано ниже, наблюдается для эпоксидного полимера, не содержащего модификатора и для систем с 1 и 5% ЭСК, в которых фаза модификатора отсутствует [4], что позволяет исключить влияние этого фактора.

В то же время полученные экспериментальные результаты могут быть объяснены изменением поверхностной ориентации защищенных в матрице углеводородных фрагментов ЭСК (четвертый фактор), которая, в свою очередь, отражает релаксационные свойства полимерной системы или, точнее, ее слоев, располагающихся на расстоянии Δ от исходной поверхности.

На границе с воздухом формируется плотноупакованный слой фрагментов ЭСК, который дает высокие значения краевых углов (рис. 2, кри-

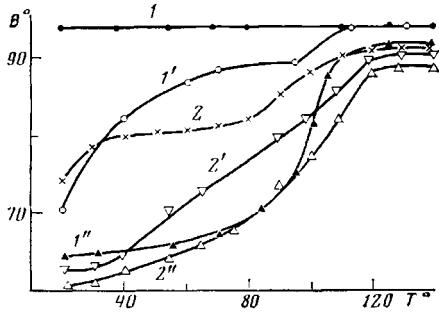


Рис. 2

вая 1), характерных для конденсированного состояния жирнокислотного монослоя, перенесенного с поверхности воды на твердую подложку методом Лэнгмюра—Блоджетт [6]. Очевидно, при этом реализуется минимум свободной поверхностной энергии, поскольку увеличение подвижности структурных элементов системы при ее нагревании не приводит к увеличению θ .

Для поверхности полимера, контактировавшего с алюминием, зависимость $\theta-T$ имеет более сложный вид (рис. 2, кривая 2), который характеризует процесс выхода ацильных фрагментов ЭСК на поверхность полимера, зависящий от его релаксационных свойств. С изменением температуры фиксируются два участка интенсивного роста θ : первый ($T < 40^\circ$) связан с движениями мелкомасштабных элементов матрицы полимера, так как он проявляется при низких температурах (значительно ниже $T_c = 70^\circ$ полимера); второй ($80^\circ < T < 120^\circ$) определяется сегментальными движениями, поскольку находится вблизи T_c .

Анализ зависимостей $\theta-T$ для различных τ позволяет обнаружить ряд особенностей в строении переходных зон полимера. Различия в характере кривых $\theta-T$ для Π_b и Π_n при $\Delta=2$ мкм свидетельствуют о различной структуре поверхностных слоев полимера, контактировавшего с воздухом и алюминием. В случае $\Delta=2$ мкм для Π_b в сравнении с Π_n основной рост θ наблюдается при низких температурах, что связано с избыточным содержанием ЭСК в поверхностном слое на границе с воздухом (это согласуется с данными [5]), приводящим к меньшей степени сшивания этой области системы и облегчению переориентации углеводородных радикалов. Движение в глубь полимера на $\Delta=30$ мкм уменьшает θ_{Π_b} на 30° и сближает зависимости $\theta-T$ для Π_b и Π_n (рис. 2, кривые 3, 3'). Поскольку в этой области Δ объемное содержание ЭСК (в пленке данной исходной толщины) понижено по сравнению с поверхностными зонами [5], степень сшивания полимера в ней будет выше (ЭСК выступает в качестве обрывателя цепи), и для достижения высоких θ требуются более высокие (по сравнению с поверхностными слоями) температуры, близкие к T_c полимера в объеме. При $T > 120^\circ$ θ близки величинам, характерным для исходного образца Π_b ($\Delta=0$), что свидетельствует о высокой подвижности ацильных фрагментов ЭСК в густосетчатом полимере, способных формировать плотный монослой на поверхности раздела полимер — воздух.

С уменьшением концентрации ЭСК φ в полимерной композиции характер зависимостей $\theta-T$ сохраняется, однако температура начала второго участка сдвигается в сторону больших значений, достигая величин $100-110^\circ$, а низкотемпературная область остается неизменной. Из этих данных следует, что мелкомасштабные движения слабо зависят от степени сшивания полимерной матрицы и способны лишь частично увеличивать θ , в то время как основной прирост краевых углов реализуется за счет размораживания сегментальной подвижности. На рис. 3 даны зависимости $\theta_{60}-\varphi$, где θ_{60} — краевой угол воды при $T=60^\circ$. Видно, что с уменьшением φ закономерно снижается θ_{60} , что прежде всего отражает уменьшение общего содержания неполярных цепочек в полимере и, как следствие, их концентрацию в поверхностных слоях. Очевидно, что для малых величин объемных концентраций модификатора имеется возможность определения закона, которым поверхностный избыток связан с φ .

Интересно отметить (рис. 3), что в случае чистого эпоксидного полимера, не содержащего бифильного зонда, зависимости $\theta-T$ для Π_n и Π_b также различимы, хотя наблюдается их инверсия при $\varphi=0$ и разница θ для Π_b и Π_n не столь велика, как для композиций с ЭСК (рис. 4). Этот результат может быть связан с избирательной адсорбцией одного из компонентов системы (олигомер — отвердитель) на поверхности раздела с алюминием. В работах [7, 8] показано, что на твердой поверхности адсорбируется преимущественно эпоксидный олигомер, причем, по данным работы [9], недоверженный слой эпоксидного олигомера может достигать толщин в несколько сот Å. По мнению авторов работы [9], это может быть обусловлено уменьшением подвижности цепей за счет взаимодействий с твердой поверхностью, а также в результате ограничения кон-

Рис. 3. Зависимость краевого угла воды от концентрации ЭСК в композиции для температуры отжига 60° : 1 — Π_b , 2 — Π_n

Рис. 4. Зависимости $\theta - T$ для эпоксидного полимера без модификатора: 1 — Π_n , $\Delta=0$; 2 — Π_n и Π_b , $\Delta=2-5$; 3 — Π_b , $\Delta=0$

Рис. 5. Зависимость коэффициента упрочнения от температуры отжига для адгезионного соединения алюминий — эпоксидный полимер

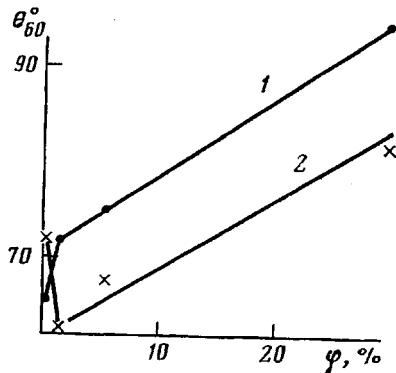


Рис. 3

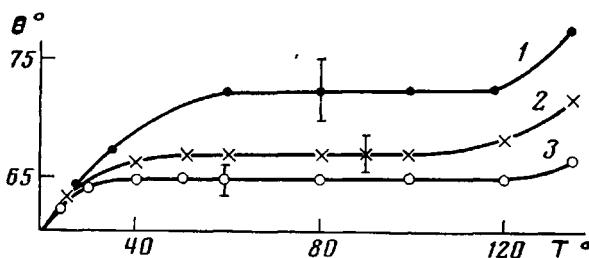


Рис. 4

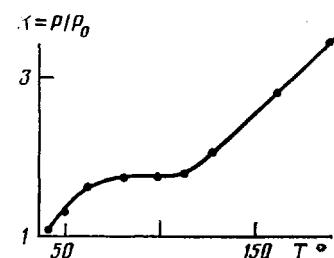


Рис. 5

формационного набора цепей из-за стерических препятствий. При отверждении системы, контактирующей с воздухом, ориентация поверхностного слоя претерпевает изменение, увеличивающее полярность поверхности (уменьшающее θ), так как при равновесии (до отверждения) в системе реализовалось условие минимума поверхностной энергии, которое нарушается в результате образования сетки химических связей. Этот эффект в ряде случаев аналогичен нарушению ЖК-порядка фазы мономера при его полимеризации [10, 11].

Таким образом, в случае поверхности раздела с металлом после отделения последнего полярность понижается из-за наличия в поверхностном слое недоотверженного эпоксидного олигомера, который достаточно свободно может переориентироваться при нагревании. Это приводит, с одной стороны, к инверсии зависимостей $\theta - T$, а с другой — к появлению протяженного участка роста θ при низких температурах (рис. 4). При снятии слоев $\Delta=2-5$ мкм с обеих сторон пленки полимера получили зависимости $\theta - T$, располагающиеся в области, заключенной между исходными кривыми, т. е. в отличие от композиций с ЭСК измененные по сравнению с объемом [12] поверхностные слои имеют небольшую протяженность.

Аналогичные исследования выполнены и с короткоцепочечным модификатором — моноэпоксиэфиром каприловой кислоты. В этом случае зависимости $\theta - T$ также имеют две характерные области и их форма совпадает с кривой 1 рис. 4 для эпоксидного полимера, однако θ принимают более высокие значения и зависимости для Π_b и Π_n в пределах ошибки эксперимента неразличимы. Очевидно, менее выраженная бифильность короткоцепочечного модификатора, имеющего к тому же более высокую совместимость с эпоксидным полимером [4], способствует формированию поверхностных слоев Π_b и Π_n , близких по структуре и свойствам.

Следует, наконец, отметить обратимость поворотов защитных в матрице цепей ЭСК: приведение в контакт с жидкотекущим Π_b композиции с ЭСК, имеющей максимальный θ (плотный слой углеводородных цепей), прогрев системы выше T_c и ее последующее охлаждение до $T=20^\circ$ дает величины θ , характерные для Π_n при этой температуре.

Закономерности изменения поверхностной ориентации эпоксидных полимеров, описывающие релаксационные свойства поверхностных слоев,

должны оказывать влияние на адгезионные характеристики систем. В связи с этим измерена прочность адгезионных соединений алюминий — эпоксидный полимер в зависимости от температуры отжига. На рис. 5 показана зависимость коэффициента упрочнения от температуры отжига для пленки полимера толщиной 100 мкм. Легко видеть, что зависимость $K-T$ повторяет кривые $\theta-T$ для Π_n эпоксидного полимера (рис. 4, кривая 1), т. е. существуют два участка роста — низкотемпературный и высокотемпературный, разделенные плато, с теми же характерными значениями температур. Эти результаты объясняются тем, что релаксационные процессы, протекающие в поверхностных слоях полимера при его отжиге, приводят к рассасыванию перенапряжений в вершине трещины, к смыканию трещины и к изменению условий ее развития. В наибольшей степени эти эффекты проявляются при высоких температурах, когда размораживаются сегментальные движения. Как следует из рис. 5, это приводит к значительному (более чем в 3 раза) росту прочности адгезионных соединений.

Автор благодарит В. А. Огарева за полезное обсуждение работы и О. Л. Стаханову за проведение эксперимента.

ЛИТЕРАТУРА

- Липсон Г. А., Арсланов В. В., Огарев В. А. В кн.: Адгезионные соединения в машиностроении. Рига: Риж. политех. ин-т, 1983, с. 87.
- Липсон Г. А., Чалых А. Е., Авдеев Н. Н. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 9, с. 1862.
- Прокопенко В. В., Титова О. К., Малинский Ю. М. В кн.: Проблемы полимерных композиционных материалов. Киев: Наук. думка, 1979, с. 40.
- Липсон Г. А., Чалых А. Е., Авдеев Н. Н. Acta Polymerica, 1984, В. 35, № 10, р. 659.
- Липсон Г. А., Арсланов В. В., Рубцов А. Е. В кн.: Композиционные полимерные материалы. Киев: Наук. думка, 1984, вып. 23, с. 52.
- Zisman W. A. Advances Chem. Ser., 1964, v. 43, p. 1.
- Тростянская Е. Б., Черникова О. Д. Пласт. массы, 1976, № 2, с. 64.
- Семенович Г. М., Липатов Ю. С. Сергеева Л. М. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 10, с. 2375.
- Липатов Ю. С., Веселовский Р. А. Докл. АН СССР, 1984, т. 275, № 1, с. 118.
- Платов Н. А., Шибаев В. П. Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы. М.: Химия, 1980. 304 с.
- Арсланов В. В., Николаева В. И. Высокомолек. соед. Б, 1984, т. 26, № 3, с. 208.
- Арсланов В. В., Черезов А. А., Чалых А. Е. Высокомолек. соед. Б, 1983, т. 25, № 6, с. 437.

Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
19.VI.1985

RELAXATION AND SPECIFIC ORIENTATION IN SURFACE LAYERS OF EPOXY-EPOXYESTER POLYMERS

Arslanov V. V.

Summary

The method of probing of relaxational properties of surface layers of solid network polymers near the interface with air and supporter is proposed. The method is based on the determination by wetting method of the change of orientation of hydrocarbon fragments of the bifilic probe chemically bound with a matrix during annealing of a system. The regularities of relaxation in the surface layers of epoxy-epoxyester polymers have been studied.