

УДК 541.64:542.952

**МЕХАНООПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРА  
ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ ЭПОКСИДНЫХ  
СЕТЧАТЫХ ПОЛИМЕРОВ**

Богданова Л. М., Грищенко А. Е., Иржак В. И.,  
Николаев В. Я., Розенберг Б. А., Туров С. В.

Исследовано ДЛП пленок из эпоксидных композиций при прохождении света через пленку под углом к поверхности. Произведены оценки толщины приповерхностных оптически анизотропных слоев густосшитых молекулярных сеток. Толщина этих слоев достигает значений 0,6 мм, что на порядок превосходит аналогичные оценки для других полимеров. С увеличением длительности отжига пленок при  $T_c$  оптическая анизотропия приповерхностных слоев возрастает, что свидетельствует о большой роли кинетических эффектов в создании градиента оптических свойств в полимерных материалах вблизи поверхности. Оценки показали, что молекулярные цепи исследованных эпоксидных смол относятся к классу гибкоцепных молекул.

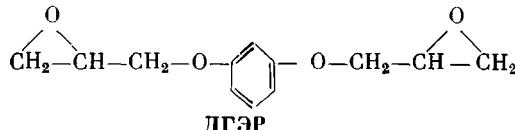
Исследование поведения цепных молекул на границе раздела фаз имеет важное значение для понимания механизмов явлений, протекающих в поверхностных слоях, что позволяет регулировать свойства наполненных и армированных полимерных материалов. Этим же обусловлен интерес к изучению физических свойств тонких полимерных пленок.

В ряде работ показано, что метод ДЛП в полимерных пленках при условии прохождения поляризованного света под углом к поверхности, отличным от нормального, обладает высокой чувствительностью к структуре поверхностных слоев [1, 2]. В частности, была обнаружена оптическая анизотропия слоев и произведены оценки толщин этих слоев для ряда полимеров.

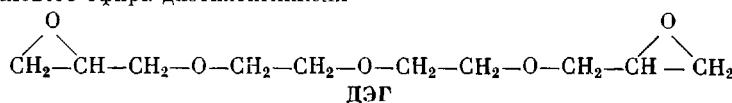
Однако остается открытым вопрос о причинах упорядоченного расположения молекулярных фрагментов цепных молекул относительно поверхности пленки [1, 3–5].

Настоящая работа посвящена изучению анизотропии механооптических свойств и поверхностной анизотропии густосшитых полимерных систем на примере эпоксидных композиций.

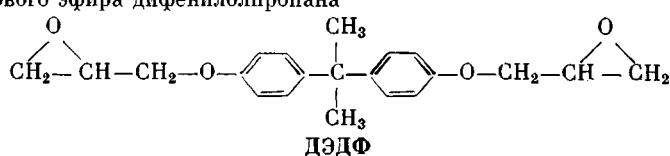
Пленки на основе эпоксидных смол получали отверждением диглицидилового эфира резорцина



диглицидилового эфира диэтиленгликоля



диглицидилового эфира дифенилпропана



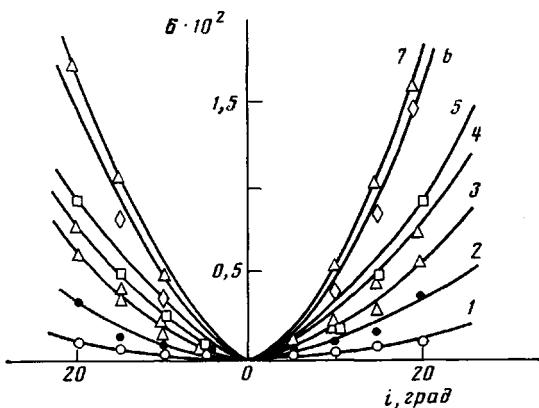
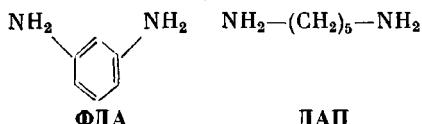


Рис. 1. Экспериментальные зависимости  $\delta=f(i)$  для пленок образца 1. Толщина пленок 0,03 (1); 0,09 (2); 0,15 (3); 0,21 (4); 0,29 (5); 0,35 (6) и 0,47 мм (7)

В качестве отвердителя использовали *m*-фенилендиамин и 1,5-диаминопентан



Химическая структура компонентов названных полимеров представлена в таблице. Отверждение происходило в зазоре между стеклами. Толщину пленок задавали шириной зазора.

Величину ДЛП  $\Delta n$  измеряли визуально с использованием компенсатора Брейса.

На рис. 1 представлена типичная зависимость разности фаз  $\delta=\delta_0 \sin 2\Delta\phi$  между обычным и необычным лучами от угла падения  $i$  света на поверхность пленки (здесь  $\delta_0$  — разность фаз, создаваемая компенсатором,  $\Delta\phi$  — угол поворота компенсатора). Видно, что с увеличением угла падения  $i$  на пленку величина  $\delta$  возрастает в соответствии с теорией [2]

$$\delta=B(1-\cos 2i) \quad (1)$$

$$B=-\frac{\pi N_0}{\lambda n^3} (\alpha_1-\alpha_2) \left(\frac{n^2+2}{3}\right)^2 SH, \quad (2)$$

где  $(\alpha_1-\alpha_2)$  — разность главных поляризумостей статистического сегмента ветвей сетки,  $N_0$  — количество сегментов в единице объема,  $S$  — фактор ориентационной упорядоченности элементов структуры молекулярной сетки.

$$S=\frac{1}{2}(3\overline{\cos^2 \vartheta}-1) \quad (3)$$

Здесь  $\vartheta$  — угол между осью сегмента и нормалью к поверхности пленки. Зависимости  $\delta=f(i)$  позволяют определить константу  $B$ , численно равную тангенсу угла наклона зависимости  $\delta=f(1-\cos 2i)$ .

Рассмотрим в качестве модели тонкой полимерной пленки структуру, состоящую из трех слоев. Два слоя толщиной  $H_x$  граничат с поверхностями пленки и характеризуются упорядоченным расположением элементов структуры относительно поверхности пленки, и один слой толщи-

#### Характеристика образцов исследуемых сополимеров

Образец, №	Компоненты сополимера	Отношение концентраций функциональных групп	Образец,	Компоненты сополимера	Отношение концентраций функциональных групп
1	ДГЭР, ФДА	1,0 : 1,0	4	ДЭГ, ДГЭР, ФДА	0,03 : 0,7 : 1,0
2	ДЭГ, ФДА	1,0 : 1,0	5	ДЭГ, ДГЭР, ФДА	0,7 : 0,3 : 1,0
3	ДГЭР, ДАП	1,0 : 1,0	6	ДЭДФ, ФДА	1,0 : 1,0

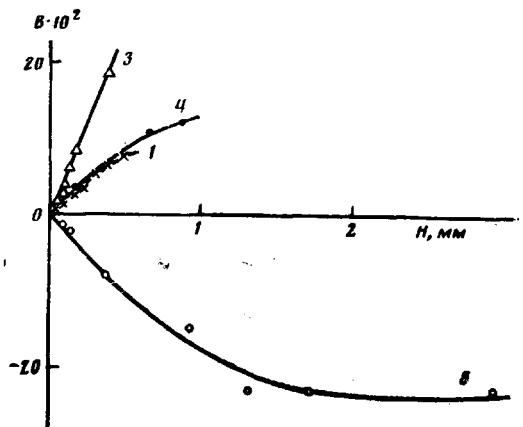


Рис. 2. Зависимости  $B=f(H)$ . Цифры у кривых соответствуют номерам образцов в таблице

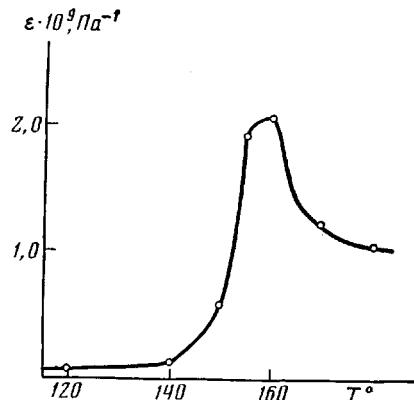


Рис. 3. Температурная зависимость коэффициента фотоупругости  $\epsilon$  для пленки образца 6

ной  $H_a$  расположен в середине пленки и характеризуется изотропным распределением элементов структуры молекулярных цепей по ориентациям в пространстве.

Очевидно, что вклад в ДЛП анизотропных приповерхностных слоев для пленок толщиной  $H < 2H_x$  пропорционален толщине пленки. Именно это наблюдается экспериментально для образцов 1, 3, 4 и 6 (рис. 2).

Можно ожидать, что для пленок толщиной  $H > 2H_x$  величина  $B$  не будет зависеть от  $H$ . Действительно, это характерно для образца 6 (рис. 2). Исходя из рассмотренной модели, можно оценить толщину оптически анизотропного приповерхностного слоя. Как видно из рис. 2, для образца 1 толщина приповерхностного слоя  $H_x > 0,2$ ; для образца 3  $> 0,23$ ; для образца 4  $\approx 0,3$ , а для образца 6  $\approx 0,6$  мм.

Оценки толщин приповерхностных слоев использованных нами пленок на основе эпоксидных смол на порядок превосходят аналогичные оценки, полученные для других полимеров [2].

Для оценки характера ориентации цепей сетки исследовали температурную зависимость коэффициента фотоупругости  $\epsilon = f(T)$  перечисленных полимеров. Для примера на рис. 3 представлена зависимость  $\epsilon$  от  $T$  для образца 6.

Как видно из рис. 3, при низких температурах величина  $\epsilon$  малá ( $3 \cdot 10^{-11}$  Па $^{-1}$ ), что соответствует атомарному эффекту. При  $150^\circ$  величина  $\epsilon$  резко возрастает. Это соответствует переходу полимера в высокоэластическое состояние. При  $160^\circ$   $\epsilon$  приобретает максимальное значение  $2,0 \cdot 10^{-9}$  Па $^{-1}$ . Величина  $\epsilon$  позволяет оценить значение оптической анизотропии статистического сегмента  $(\alpha_1 - \alpha_2)$  ветвей исследованной молекулярной сетки по формуле Куна – Трилора

$$\epsilon = \frac{2\pi}{45kT} \frac{(n^2+2)^2}{n} (\alpha_1 - \alpha_2), \quad (4)$$

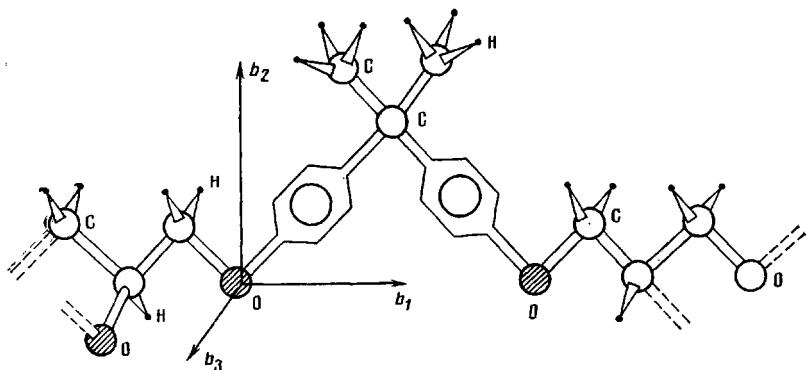
где  $n$  — показатель преломления,  $T$  — абсолютная температура.

Величина  $(\alpha_1 - \alpha_2)$ , вычисленная по формуле (4), оказалась равной  $84 \cdot 10^{-31}$  м $^3$ .

Полученные результаты позволяют сделать вывод о характере ориентации цепей исследуемой сетки образцов 1, 3, 4 и 6 относительно поверхности пленки. Поскольку экспериментальные значения  $B$  и  $(\alpha_1 - \alpha_2)$  оказались положительными для образцов 1, 3 и 4, в соответствии с формулой (2) параметр  $S < 0$ . Из этого следует, что в поверхностном слое молекулярные фрагменты исследованных сеток ориентируются преимущественно параллельно поверхности пленок. Так как для образца 6  $(\alpha_1 - \alpha_2) > 0$ , а  $B < 0$ , из этого факта следует, что молекулярные цепи исследованной

молекулярной сетки ориентируются преимущественно нормально относительно поверхности пленки.

Рассмотрим структуру ветви сетки на примере образца 6.



Как видно, в качестве ветви сетки в образце 6 служит молекула ДЭДФ. Очевидно, что в оптическую анизотропию  $\Delta b$  молекулы ДЭДФ вносят вклад оптические анизотропии двух фенильных радикалов  $\Delta a^{ph}$ , а также анизотропии связей  $\Delta a^{C-C}$ ,  $\Delta a^{C-O}$  и  $\Delta a^{C-H}$ . Можно показать, что величина  $\Delta b$  выражается через названные оптические анизотропии следующим образом:

$$\begin{aligned} \Delta b = & 2\Delta a^{ph}F(\theta_1) + 6\Delta a^{C-C}F(\theta_1) + 5\Delta a^{C-O}F(\theta_2) + \\ & + 2\Delta a^{C-C}F(\theta_3) + 10\Delta a^{C-H}F(\theta_3) + \Delta a^{C-O}F(\theta_3) \end{aligned} \quad (5)$$

Здесь  $\theta_1$ ,  $\theta_2$ ,  $\theta_3$  — углы, которые образуют связи C—C, C—O и C—H с осью молекулы ДЭДФ. Для простоты считали  $\theta_1=\theta_2=112^\circ$ ;  $\theta_3=90^\circ$ .

Табличные значения [6, 7] оптической анизотропии:  $\Delta a^{ph}=30 \cdot 10^{-31}$ ,  $\Delta a^{C-C}=18,0 \cdot 10^{-31}$ ,  $\Delta a^{C-H}=2,1 \cdot 10^{-31}$  и  $\Delta a^{C-O}=12,3 \cdot 10^{-31} \text{ м}^3$ . Это позволяет оценить по формуле (5) анизотропию молекулы ДЭДФ  $\Delta b=95 \cdot 10^{-31} \text{ м}^3$ .

Сравнивая экспериментально определенное значение разности главных поляризуемостей статистического сегмента ( $\alpha_1-\alpha_2$ ) молекулярной сетки (образец 6) и вычисленное теоретическое значение  $\Delta b$ , видим, что они практически совпадают. Следовательно, молекула ДЭДФ в изученных эпоксидных сетках играет роль статистического сегмента, определяя термодинамическую гибкость цепей молекулярной сетки. Такая оценка свидетельствует о том, что молекулярные цепи названных эпоксидных смол относятся к классу гибкоцепных молекул [8].

Вернемся к вопросу о свойствах приповерхностных слоев. Следует отметить, что оптическая анизотропия приповерхностных слоев исчезает при закалке образцов (т. е. при нагревании до  $T>T_c$  и быстром охлаждении). Кроме того, в работе обнаружено, что полимеры, находящиеся в высокоэластическом состоянии, также не обнаруживают приповерхностной оптической анизотропии.

Названные эффекты представляются очевидными и связаны с дезориентирующим влиянием теплового движения фрагмента цепных молекул и с «замораживанием беспорядка» в расположении молекулярных цепей при закалке образцов.

Можно думать, что формирование анизотропных свойств приповерхностных слоев осуществляется в области температур стеклования. С этой целью были исследованы пленки (композиции 6), отожженные при  $T=T_c+5^\circ$ . На рис. 4 представлены зависимости  $\delta=f(1-\cos 2i)$  отожженных пленок примерно одинаковой толщины образца 6, отличающихся по продолжительности отжига. Видно, что с увеличением времени отжига эффекты, связанные с приповерхностной оптической анизотропией, возрастают. Это подтверждается также при отжиге пленок различной толщины. На рис. 5 приведена зависимость  $B/H$  от длительности отжига  $t$ . Видно, что с ростом  $t$  приповерхностная оптическая анизотропия увеличивается.

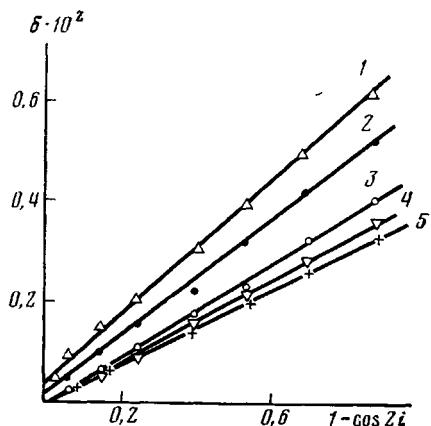


Рис. 4

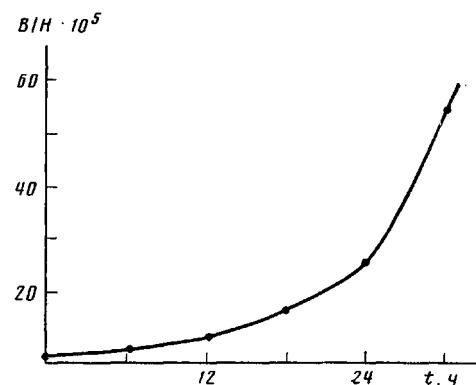


Рис. 5

Рис. 4. Зависимости  $\delta = f(1 - \cos 2i)$  для пленок образца 6.  $H = 75$  (1),  $90$  (2),  $100$  (3, 5) и  $80$   $\mu\text{мм}$  (4). Продолжительность отжига пленок  $30$  (1),  $24$  (2),  $12$  (3),  $6$  (4) и  $0$  ч (5)

Рис. 5. Зависимость  $B/H$  от длительности отжига пленок образца 6

Последнее обстоятельство имеет принципиальное значение в вопросе о механизме формирования приповерхностных слоев. Эксперименты, представленные на рис. 4 и 5, однозначно свидетельствуют о большой роли кинетических эффектов в создании градиента физических свойств в полимерном материале вблизи поверхности.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Грищенко А. Е., Ручин А. Е., Королева С. Г., Сказка В. С., Богданова Л. М., Иржак В. И., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 269, № 6. С. 1384.
- Черкасов А. Н., Витовская М. Г., Бушин С. В. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 7. С. 1628.
- Малинский Ю. М. // Успехи химии. 1970. Т. 39. № 8. С. 1511.
- Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров. М., 1977.
- Липатов Ю. С., Шилов В. В., Гомза Ю. П. // Докл. АН СССР. 1980. Т. 252, № 6. С. 1393.
- Denbigh K. G. // Trans. Faraday Soc. 1940. № 233. Р. 494.
- Вукс М. Ф. // Оптика и спектроскопия. 1957. Т. 2. Вып. 4. С. 494.
- Цветков В. И., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М., 1964. 719 с.

Сыктывкарский государственный  
университет им. 50-летия СССР  
Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
7.I.1986

#### MECHANOOPTICAL PROPERTIES AND STRUCTURE OF SURFACE LAYERS OF EPOXIDE NETWORK POLYMERS

Bogdanova L. M., Grishchenko A. Ye., Irzhak V. I.,  
Nikolaev V. Ya., Rozenberg B. A., Turov S. V.

#### Summary

Birefringence of epoxide compositions films for the case of light transmission through the film at some angle with respect to the surface has been studied. The thickness of surface optically anisotropic layers of dense-crosslinked molecular networks is evaluated and is shown to attain the  $0.6$  mm value exceeding one order the analogous evaluations for other polymers. The optical anisotropy of surface layer is increased with increase of duration of films annealing at  $T_g$ . This fact points out the essential role of kinetic effects in creation of the gradient of optical properties in polymer materials near the surface. The evaluations made permit to consider the molecular chains of epoxide resins under study as the flexible molecules.