

УДК 541.64:543.422.23

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Ф. Г. ФАБУЛЯК, Ю. С. ЛИПАТОВ, В. И. ВАТАМАНЮК, З. Л. НОВИЦКИЙ
**МОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ В ГРАНИЧНЫХ СЛОЯХ
ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ НА ПОВЕРХНОСТИ
МОДИФИЦИРОВАННЫХ АЭРОСИЛОВ**

(Представлено академиком К. А. Андриановым 20 III 1973)

Известно, что в результате адсорбционного взаимодействия полимерных молекул с твердыми телами на границе раздела фаз происходит уменьшение молекулярной подвижности цепей в граничном слое ⁽¹⁾ и связанное с этим изменение ряда физико-химических свойств наполненных полимеров, в том числе возникновение менее равновесной, напряженной структуры ⁽²⁾. Обработка поверхности наполнителей различными веществами, химически взаимодействующими с поверхностью, способствует не только улучшению взаимодействия полимер — твердое тело, но и ведет к снижению или выравниванию напряжений в граничном слое ⁽²⁾.

С этой точки зрения существенно оценить влияние обработки поверхности твердого тела органическими веществами на изменение молекулярной подвижности полимерных цепей в граничном слое, который в данном случае может быть рассмотрен как образованный твердой поверхностью, химически связанным слоем модифицирующего поверхность вещества и слоем полимера. До сих пор в литературе отсутствуют сведения о свойствах таких граничных слоев.

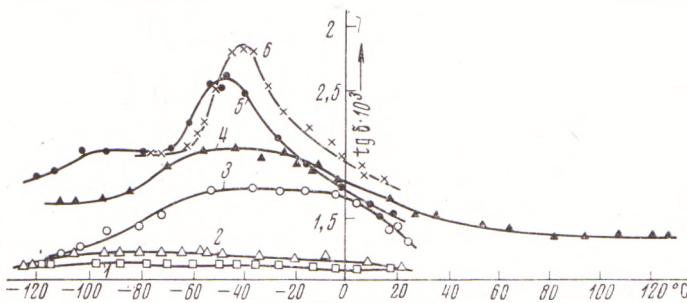


Рис. 1. Температурные зависимости для аэросилов, модифицированных диметилдихлорсиланом (1) и бутиловым (2) гептиловым (3), дециловым (4), додециловым (5) и тридекиловым (6) спиртами

В данной работе изучено влияние прививки на поверхность наполнителя молекул органических соединений одного гомологического ряда на молекулярную подвижность полимерных молекул в граничном слое в зависимости от длины привитой цепи. Была исследована диэлектрическая релаксация в аэросилах, модифицированных спиртами от бутилового до тридекилового и диметилдихлорсиланом, и в поверхностных слоях эпоксидной смолы (молекулярного веса 450) на поверхности модифицированных аэросилов. Методом И-К спектроскопии показано, что в модифицированных аэросилах свободные OH-группы практически отсутствовали. Наполнение эпоксидной смолы модифицированными аэросилами проводили путем смешивания и растирания до получения однородной массы. Напол-

нение составляло 24 вес. %. Средняя толщина слоя полимера между частицами была в этом случае 4–6 μ .

Измерения диэлектрических потерь проводили на частоте 1 кгц прибором типа TR-9701 с использованием селективного приемника типа ТТ-1301.

На рис. 1 представлены температурные зависимости $\operatorname{tg} \delta$ для аэросилов, модифицированных различными соединениями. Видно, что если для

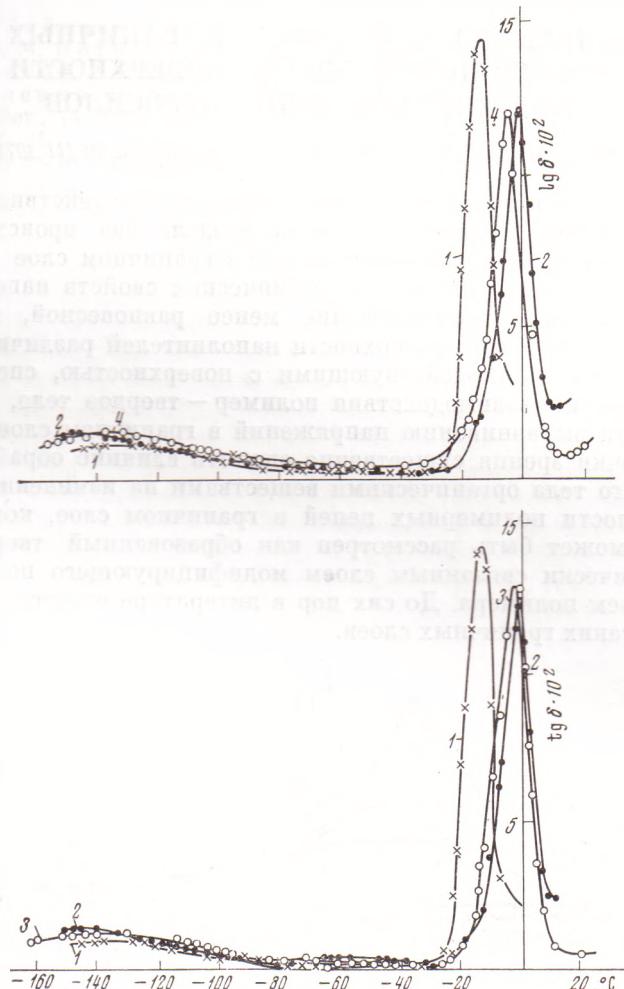


Рис. 2. Температурные зависимости $\operatorname{tg} \delta$ для смолы ЭД-5, наполненной аэросилами различной модификации: 1 — чистая смола ЭД-5, 2–4 — с содержанием аэросила, модифицированного диметилдихлорсиланом (2) и гептиловым (3) и тридециловым (4) спиртами

аэросила, модифицированного диметилдихлорсиланом и бутиловым спиртом, практически не наблюдается релаксационного процесса (кривые 1 и 2), то уже для аэросила, модифицированного гептиловым спиртом, хорошо проявляются релаксационные процессы, которые осуществляются в очень широкой области температур (кривая 3). С увеличением длины привитой молекулы, величина области релаксации сужается, и уже аэросилы, модифицированные додециловым и тридециловым спиртами, характеризуются достаточно узкой областью релаксации (рис. 1 кривые 5, 6). Возможно, что здесь проявляется не одна, а, по крайней мере, три частично сов-

мещенных по температуре области релаксации дипольной поляризации при -100 , -50 и $-15 \div -20^\circ\text{C}$, механизм которой пока остается неясен. Отсюда следует, что химически связанные с поверхностью аэросила молекулы спиртов проявляют собственную подвижность. Так как на поверхности аэросила, модифицированного различными спиртами, существуют цепочки, которые характеризуются собственной подвижностью, то очевидно, что они будут оказывать влияние на протекание релаксационных процессов в поверхностном слое олигомера, нанесенного на такую поверхность. Изменения молекулярной подвижности граничных слоев олигомеров исследовались нами ранее⁽⁴⁾. Как видно из приведенных исследований наполненной аэросилами различной модификации эпоксидной смолы ЭД-5 (рис. 2), самое большое смещение максимума $\text{tg } \delta$, отвечающего дипольно-сегментальной релаксации, в сторону высоких температур наблюдается для системы с аэросилом, модифицированным диметилдихлорсиланом. Дипольно-групповой процесс при этом смещается в сторону более низких температур (смещение составляет 17°), что объясняется увеличением рыхлости упаковки макромолекул на поверхности⁽¹⁻⁵⁾. Прививка к поверхности аэросила молекул спиртов приводит к тому, что последнее, взаимодействуя с молекулами олигомера в поверхностном слое, будут оказывать пластифицирующее действие, которое и вызывает некоторое уменьшение сдвига процесса дипольно-сегментальной релаксации в сторону высоких температур по сравнению с системой, где использован аэросил, модифицированный диметилдихлорсиланом (рис. 3). Дипольно-групповой процесс также меньше смещается в сторону низких температур (рис. 2 и 3). Отсюда видно, что наличие химически связанных с поверхностью аэросила спиртовых радикалов, для которых проявляется самостоятельный релаксационный процесс, ведет к меньшему ожесточению полимерных цепей на поверхности по сравнению с немодифицированным аэросилом.

Изложенные результаты показывают, что модификация наполнителя химически связанными с его поверхностью органическими молекулами достаточной длины, чтобы они проявляли молекулярную подвижность в граничном слое, уменьшает влияние поверхности на температурное смещение релаксационных процессов в граничных слоях полимеров. Такая модификация, следовательно, приводит к реализации более равновесного состояния полимера в граничном слое и может служить методом регулирования поверхностных свойств полимеров в наполненных системах.

Институт химии высокомолекулярных соединений
Академии наук УССР
Киев

Поступило
1 III 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ю. С. Липатов, Ф. Г. Фабуляк, Высокомолек. соед., **A11**, 724 (1969).
² Ю. С. Липатов, Физико-химия наполненных полимеров, 1967. ³ Ф. Г. Фабуляк, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., **B15**, № 1 (1973). ⁴ Ю. С. Липатов, Ф. Г. Фабуляк, Высокомолек. соед., **A10**, 1505 (1968). ⁵ Ю. С. Липатов, Ф. Г. Фабуляк, Сборн. Поверхностные явления в полимерах, 1970.

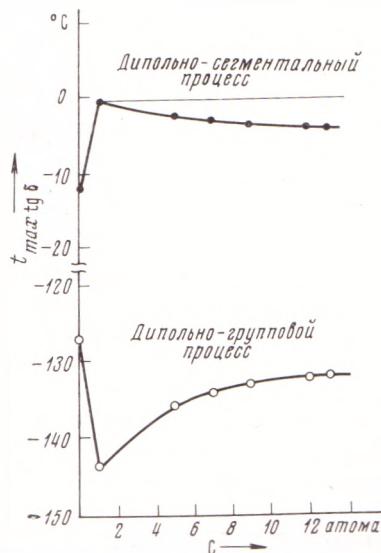


Рис. 3. Зависимость характера изменения смещения релаксационных процессов для смолы ЭД-5, наполненной аэросилами различной модификации, от количества углеродных атомов в цепи прививки